

SÉRIE A, N° 1726

N° D'ORDRE :

2592

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Marie-Elisa RUMPF

Ingénieur-Chimiste I. C. P.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE EN SOLUTION AQUEUSE
DE QUELQUES PERSELS OBTENUS PAR ACTION DE
L'EAU OXYGÉNÉE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 18 Juin 1937 devant la Commission d'examen.

MM. G. URBAIN..... *Président.*

P. JOB } *Examineurs.*
F. PERRIN..... }

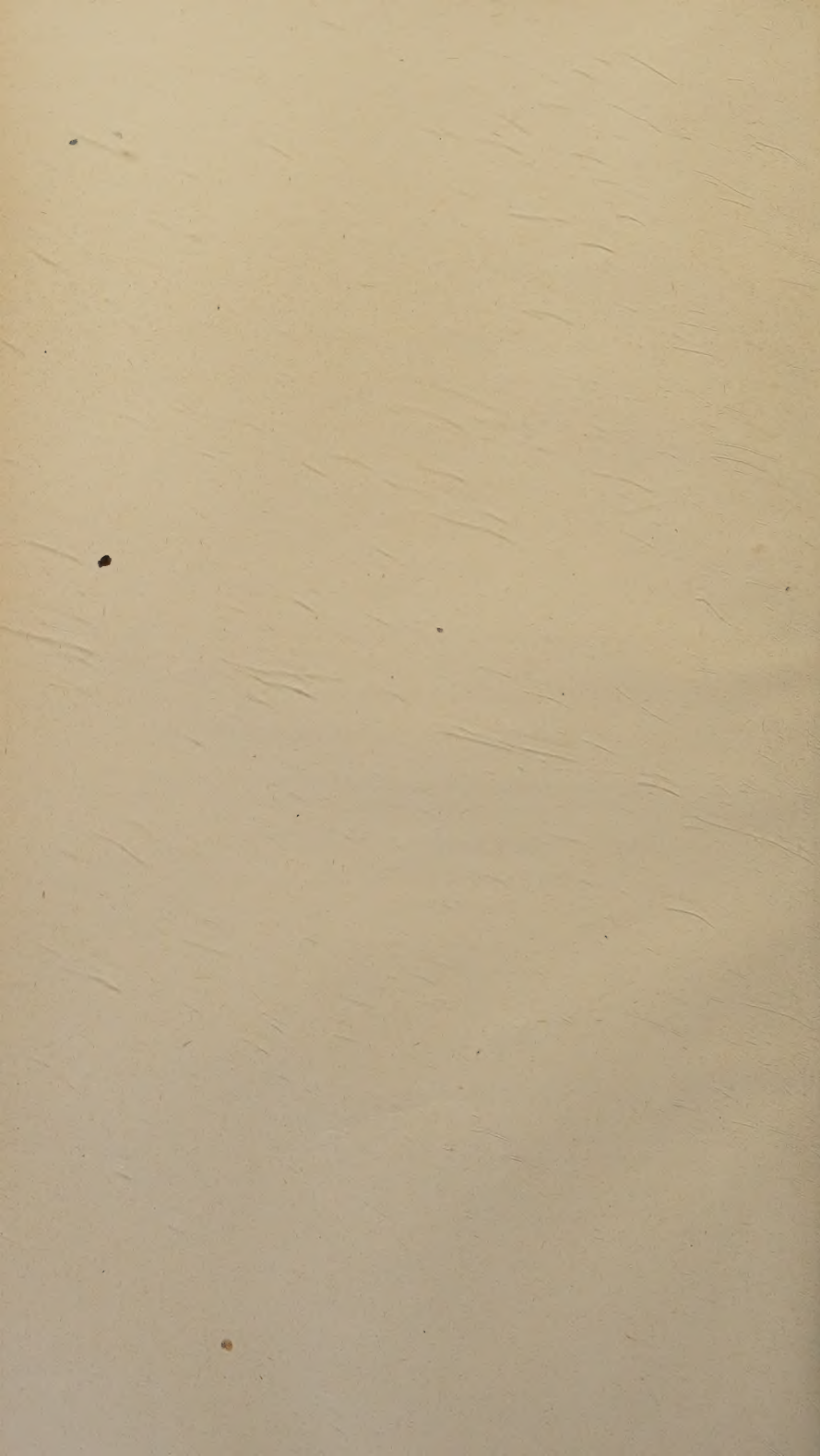
PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1937



SÉRIE A, N° 1726

N° D'ORDRE :

2592

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Marie-Elisa RUMPF

Ingénieur-Chimiste I. C. P.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE EN SOLUTION AQUEUSE
DE QUELQUES PERSELS OBTENUS PAR ACTION DE
L'EAU OXYGÉNÉE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 18 Juin 1937 devant la Commission d'examen.

MM. G. URBAIN..... *Président.*

P. JOB } *Examineurs.*
F. PERRIN..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1937

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.
Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe.

Professeurs honoraires

H. LEBESGUE.	FREUNDLER.	MARCHIS.
A. FERNBACH.	AUGER.	VESSIOT.
Émile PICARD.	BLAISE.	PORTIER.
Léon BRILLOUIN.	DANGEARD.	MOLLIARD.
GUILLET.	LESPIEAU.	LAPICQUE.
PÉCHARD.		

PROFESSEURS

G. BERTRAND.....	† Chimie biologique.	L. JOLEAUD.....	Paléontologie.
M. CAULLERY.....	† Zoologie (Évolution des êtres organisés).	ROBERT-LÉVY....	† Physiologie comparée.
G. URBAIN.....	† Chimie générale.	F. PICARD.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
Émile BOREL.....	† Calcul des probabilités et Physique mathématique.	Henri VILLAT....	† Mécanique des fluides et applications.
Jean PERRIN.....	† Chimie physique.	Ch. JACOB.....	† Géologie.
H. ABRAHAM.....	† Physique.	P. PASCAL.....	† Chimie minérale.
E. CARTAN.....	† Géométrie supérieure.	M. FRÉCHET.....	† Calcul différentiel et Calcul intégral.
A. COTTON.....	† Recherches physiques.	E. ESCLANGON....	† Astronomie.
J. DRACH.....	† Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	M ^{me} RAMART-LUCAS	† Chimie organique.
Charles FABRY....	† Enseignement de Physique.	H. BEGHIN.....	† Mécanique physique et expérimentale.
Charles PÉREZ....	† Zoologie.	FOCH.....	Mécanique expérimentale des fluides.
Léon BERTRAND..	† Géologie structurale et géologie appliquée.	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. B.).
E. RABAUD.....	† Biologie expérimentale.	De BROGLIE.....	† Théories physiques.
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
Paul MONTEL.....	† Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	P. JOB.....	Chimie générale.
P. WINTREBERT..	† Anatomie et histologie comparées.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
L. BLARINGHEM..	† Botanique.	PRENANT.....	Zoologie.
O. DUBOSQ.....	† Biologie maritime.	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
G. JULIA.....	† Mécanique analytique et Mécanique céleste.	BOHN.....	Zoologie (P. C. B.).
C. MAUGUIN.....	† Minéralogie.	COMBES.....	† Physiologie végétale.
A. MICHEL-LÉVY.	† Pétrographie.	GARNIER.....	† Mathématiques générales.
H. BÉNARD.....	† Mécanique expérimentale des fluides.	PÉRES.....	Mécan. théor. des fluides.
A. DENJOY.....	† Application de l'analyse à la Géométrie.	HACKSPILL.....	Chimie (P. C. B.).
L. LUTAUD.....	† Géographie physique et géologie dynamique.	LAUGIER.....	† Physiologie générale.
Eugène BLOCH....	† Physique théorique et physique céleste.	TOUSSAINT.....	Technique Aéronautique.
G. BRUHAT.....	Physique.	M. CURIE.....	Physique (P. C. B.).
E. DARMOIS.....	Enseignement de Physique.	G. RIBAUD.....	† Hautes températures.
A. DEBIERNE.....	† Physique Générale et Radioactivité.	CHAZY.....	† Mécanique rationnelle.
A. DUFOUR.....	† Physique. (P. C. B.).	GAULT.....	Chimie (P. C. B.).
L. DUNOYER.....	Optique appliquée.	CROZE.....	Recherches physiques.
A. GUILLIERMOND.	† Botanique.	DUPONT.....	† Théories chimiques.
M. JAVILLIER....	Chimie biologique.	LANQUINE.....	Géologie.
		VALIRON.....	Mathématiques générales.
		BARRABÉ.....	Géologie structurale et géologie appliquée.
		MILLOT.....	Zoologie (P. C. B.).
		F. PERRIN.....	Théories physiques.
		VAVON.....	Chimie organique
		G. DARMOIS.....	Calcul des Probabilités et Physique-Mathématique.

Secrétaire..... A. PACAUD.
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.



A MES MAÎTRES :

M. LE PROFESSEUR G. URBAIN
Membre de l'Institut

M. LE PROFESSEUR P. JOB

En hommage de profonde gratitude.

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie Générale à la Sorbonne. Je tiens à exprimer à M. le professeur G. Urbain, Membre de l'Institut, ma profonde reconnaissance pour les idées fructueuses qu'il m'a prodiguées, la confiance qu'il m'a témoignée et les moyens matériels qu'il a mis à ma disposition.

M. le professeur P. Job a suivi mon travail pas à pas ; il n'a cessé de m'encourager avec intérêt et a su, par ses conseils judicieux et son esprit critique, faciliter ma tâche. Qu'il trouve ici un témoignage de ma respectueuse affection et de ma vive gratitude.

Grâce aux subventions du Comité des Industries Chimiques, du Comité d'Aide à la recherche scientifique et de la Faculté des Sciences, j'ai pu consacrer mon temps à la recherche. J'adresse à ces organismes tous mes remerciements.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE EN SOLUTION AQUEUSE DE QUELQUES PERSELS OBTENUS PAR ACTION DE L'EAU OXYGÉNÉE

Par MARIE-ELISA RUMPF,
Ingénieur-Chimiste I. G. P.

PRÉLIMINAIRES

Barreswil (3) a découvert en 1847 la coloration bleue fugitive produite par addition d'eau oxygénée à une solution acide de bichromate de potassium, ainsi que la coloration brun-rouge obtenue dans les mêmes conditions par action de l'eau oxygénée sur un métavanadate alcalin. Dès cette époque, les chimistes ont utilisé ces réactions très sensibles pour la recherche du chrome et du vanadium. On remarqua plus tard que la formation de ces substances colorées, persels le plus souvent instables, était caractéristique des anions fournis par les éléments des sous-groupes des colonnes IV, V, VI, VII de la classification périodique classique ; ces éléments, à groupes quantiques incomplets, se rapprochent par de nombreuses propriétés : ions colorés et paramagnétiques, valence variable, pouvoir catalytique.

Le tableau périodique de Bohr montre cette parenté :

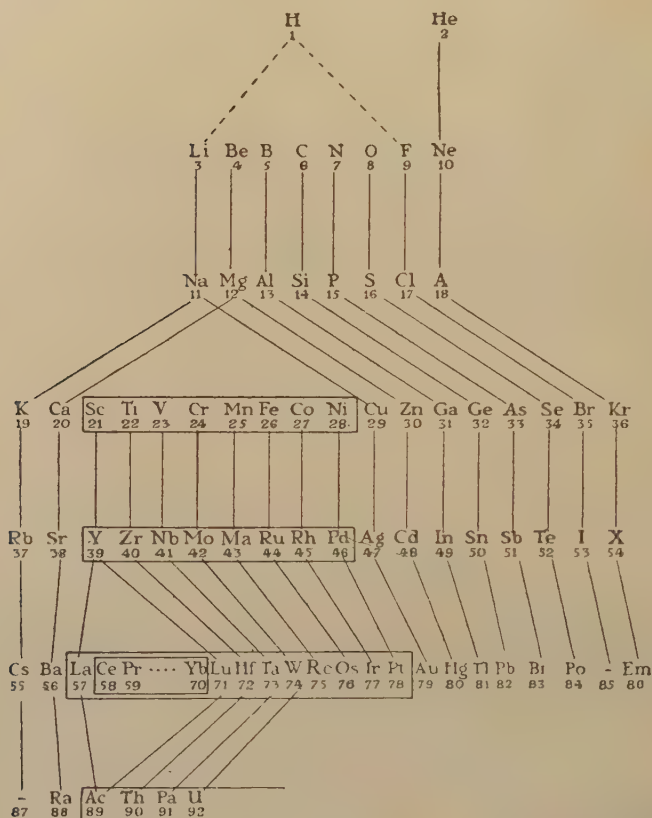


Fig. 1. — Tableau périodique de Bohr (d'après Sidgwick).

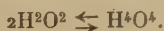
On connaît, en effet, des pertitanates et des perzirconates, des pervanadates, perniobates et pertitanates, des perchromates, permolybdates, pertungstates et peruranates. Dans le cas du manganèse, il est probable qu'un persel analogue se forme transitoirement par action de l'eau oxygénée en solu-

tion acide sur les permanganates; jusqu'à présent, les tentatives d'isolement de ce composé suroxygéné furent vaines, mais on a signalé l'existence de per-perrhéates, et la chimie du rhénium présente nombre d'analogies avec celle du manganèse; le manganèse ne doit donc pas faire exception, et la formation de persels colorés semble tout à fait générale pour ces éléments. Lorsqu'on passe de la colonne IV à la colonne VII, la stabilité des combinaisons peroxydées décroît: c'est ainsi qu'une solution de pertitanate évolue lentement avec le temps, alors qu'une solution de perchromate bleu se décolore presque instantanément. Par contre, la complexité des produits augmente de la colonne IV à la colonne VII. Il m'a paru intéressant de considérer des persels appartenant à chacune des colonnes IV, V, VI; c'est pourquoi ce travail comprend l'examen des pertitanates, pervanadates et perchromates. Depuis 1847, de nombreux auteurs se sont attachés à l'étude de ces combinaisons et, dans la plupart des cas, ont essayé d'isoler le composé formé en solution; or, les traitements appliqués à ces corps instables risquent fort de les détruire ou tout au moins de les transformer; l'application des méthodes physico-chimiques à l'étude des solutions paraît donc tout indiquée.

Pour résoudre le problème, la connaissance de la structure de l'eau oxygénée, de son comportement suivant le milieu paraît nécessaire. Un grand nombre de formules de constitution, symétriques ou non, ont été proposées: HOOH , $\text{H}^2 = \text{O} = \text{O}$, $\text{H}^2\text{O} = \text{O} =$, $\text{H} - \text{O}^2\text{H}$ (Pissarjewsky (23), Weiss (111), Rius (87), Kornfeld (41)), sans que les propriétés générales du corps étudié permettent de donner la préférence à l'une plutôt qu'aux autres. Cette question m'a paru stérile du point de vue qui m'intéressait (formation de persels), alors que le comportement de l'eau oxygénée, suivant le milieu, a la plus grande importance.

C'est en 1930 que, pour la première fois, est signalée par R. Bernard et P. Job (5) l'existence de molécules doubles

d'eau oxygénée ; ces auteurs étudièrent, par la méthode des variations continues, l'action de l'eau oxygénée sur une solution alcaline de sulfate cobalteux ; ils durent admettre la formation de $(\text{H}^2\text{O}^2)^2$ pour expliquer leurs résultats. Depuis cette époque, dans d'autres mémoires et dans des cas très différents, on a fait appel à l'équilibre :



Riesenfeld (80) l'étudie au moyen de la vitesse de décoloration de permanganate ; Bredig, Lehmann et Kuhn (10) par spectrographie dans l'ultra-violet ; la conclusion est toujours la même : l'équilibre est déplacé dans le sens de la formation de H^4O^4 en solution alcaline.

J'ai voulu moi-même reprendre ces expériences. J'ai employé un spectrographe Hilger à optique de quartz, éclairé par le tube à hydrogène Lambert et Chalonge, et un tube de Baly construit par la maison Zeiss, permettant de réaliser avec précision, au moyen d'une vis micrométrique et d'excellents rodages, des variations d'épaisseur de l'ordre du $2/100$ mm. La figure 2 montre que cette vérification a été concluante : elle reproduit la courbe dessinée sur la plaque photographique par le commencement de la bande d'absorption pour diverses solutions d'eau oxygénée, sous des épaisseurs variant régulièrement de $5/100$ à 25 mm. 6. La courbe 1 et la courbe 2 correspondent à des solutions de même concentration en eau oxygénée, la solution 1 est 2,320n en HONa , donc nettement alcaline ; la solution 2 est 0,8n en SO^4H^2 ; il est visible au premier examen que la bande d'absorption de la solution alcaline est plus large, qu'elle s'étend davantage vers les grandes longueurs d'onde que la bande de la solution acide. La comparaison de la courbe 3 et de la courbe 2, la première se rapportant à une solution 1,27n en H^2O^2 , la deuxième à une solution 2,90n, toutes deux de même alcalinité, confirme toujours les résultats de Bredig, Lehmann et Kuhn : pour la même concentration en base, s'il

y a moins d'eau oxygénée totale, il y a aussi moins de molécules H^4O^4 absorbant dans l'ultra-violet.

Dans la suite de ce travail, il faudra donc toujours prendre soin de considérer le pH du milieu dans lequel on travaille pour interpréter les résultats.

Enfin, il est bon de définir avec rigueur ce qu'on entend par persel. Parmi les corps qu'on a appelés ainsi jusqu'à présent, deux catégories sont à distinguer : la première qui correspond à de véritables persels est caractérisée par des réac-

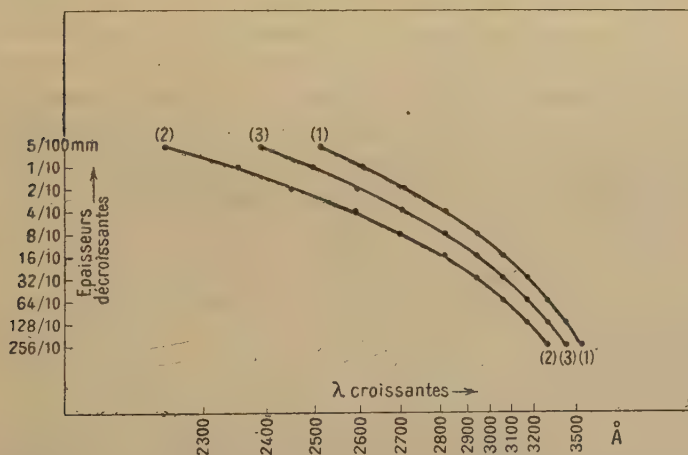


Fig. 2. — Limites d'absorption de l'eau oxygénée (1) Solution 2,9n H_2O_2 et 2,320n HONa — (2) Solution 2,9n H_2O_2 et 0,8n SO^4H^2 (3) Solution 1,27n H_2O_2 et 2,320n HONa .

tions spécifiques nettement différentes de celles de l'eau oxygénée; ces propriétés semblent dues à la présence dans la molécule d'un groupement $-\text{O}-\text{O}-$ oxydant qui tient plus fortement au reste de la molécule et n'existe pas dans l'eau oxygénée. La deuxième comprend des sels dont toutes les propriétés sont identiques à celles de l'eau oxygénée; par suite, on suppose que ce sont les sels de départ non oxydés auxquels se sont fixées une ou plusieurs molécules entières

d'eau oxygénée. La méthode la plus élégante permettant de distinguer ces deux espèces est l'essai de Riesenfeld et de ses collaborateurs (82, 83, 84), amélioré par Liebhafsky (45); il consiste à faire agir le corps étudié sur l'iodure de potassium en solution acide, tamponnée par un mélange de phosphates alcalins; deux cas peuvent se présenter : ou le produit, après un faible et lent dégagement d'iode, est décomposé avec un abondant dégagement d'oxygène, ou il y a libération continue d'iode sans dégagement gazeux appréciable; c'est suivant le premier mode qu'agissent l'eau oxygénée et certains corps appelés à tort « persels » (1). Par contre, toute une série de persels ou de peracides se comportent suivant le second mode : tels sont l'acide persulfurique (45), les persels du titane, le perchromate bleu (Schwarz et Heinrich (101)), le pervanadate; par ailleurs, le perchromate brun n'est pas un véritable persel. Ce travail comprend donc l'étude de trois persels véritables : pertitanate, pervanadate et perchromate bleu, se formant en milieu acide, et d'un sel contenant de l'eau oxygénée, le perchromate brun formé en solution neutre.

(1) J'ai personnellement vérifié le mode d'action de l'eau oxygénée sur l'iodure de potassium (92).

CHAPITRE PREMIER

MÉTHODE ET DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX

C'est à cause de leurs couleurs caractéristiques que la formation des perchromates, des pervanadates, des pertitanates sert à reconnaître le chrome, le vanadium, le titane à l'état de traces. Il était tout indiqué, d'une part, d'étudier les spectres d'absorption respectifs de ces persels, d'autre part, d'employer une méthode générale de travail basée sur l'absorption de la lumière.

Méthode des variations continues.

Cette méthode, exposée et développée par P. Job (38) permet de connaître la composition et de mesurer la constante d'équilibre de complexes imparfaits par étude d'une propriété physique du mélange des solutions à partir desquelles le complexe se forme. Elle s'applique particulièrement bien aux cas qui m'ont intéressée. Résumons ici le fondement théorique de cette méthode avec les notations de l'auteur :

Soit

$$mA_{\alpha} + nB_{\beta} = qA_sB_t \quad (1)$$

la réaction d'équilibre dans laquelle le complexe prend naissance.

« Préparons une solution de concentration Γ en molécules
« simples A et une solution de concentration Γ' en molécules
« simples B. Mélangeons un volume x de la seconde avec un
« volume $(1 - x)$ de la première et supposons que le mélange

« se produise sans contraction ni dilatation. Cherchons pour
 « quelle composition du mélange la teneur en complexe est
 « la plus grande possible, c'est-à-dire pour quelle valeur de
 « x la concentration Z du complexe dans la solution est
 « maximum ». On appelle « composition maximum » cette
 composition particulière. « La loi d'action de masse appli-
 « quée à la réaction précédente s'écrit :

$$C_{A\alpha}^m \cdot C_{B\beta}^n = KZ^q \quad (2)$$

« où les C désignent les concentrations moléculaires. D'autre
 « part, la teneur en A et B du mélange s'exprime par les
 « deux relations

$$\Gamma(1 - x) = \alpha C_{A\alpha} + sZ \quad (3)$$

$$p\Gamma x = \beta C_{B\beta} + tZ. \quad (4)$$

On écrit que, pour la « composition maximum », la dérivée
 Z' de Z par rapport à x est nulle, on élimine $C_{A\alpha}$, $C_{B\beta}$ et Z
 entre les cinq équations, et l'on discute la formule obtenue
 finalement ; les conclusions sont les suivantes :

« La condition nécessaire et suffisante pour que la « com-
 « position maximum » ne varie pas, si l'on change les con-
 « centrations des deux solution simples, est que ces deux
 « solutions soient équimoléculaires. Dans ce cas, et dans ce
 « cas seulement, la composition maximum correspond à la
 « proportion des deux constituants qui réagissent pour
 « former le complexe ». Si la formule du complexe est con-
 « nue, la valeur de cette « composition maximum » déter-
 « mine au moyen de l'équation :

$$\frac{\Gamma m + n - qp^n - qm^n n}{\alpha m^n (nps - mt)^{m+n-q}} [(t + sp)x - t]^{m+n} = K[n(m+n)x]^q$$

la constante d'équilibre K et, par conséquent, mesure la sta-
 bilité du complexe.

Appareil à cellule photoélectrique.

Les corps étudiés étant colorés et instables, il fallait, pour suivre leur formation et leur décomposition, un appareil permettant de déterminer instantanément l'intensité d'absorption globale.

Une cellule photoélectrique remplit cette condition. J'ai employé un montage très simple (fig. 3). La cellule est éclairée

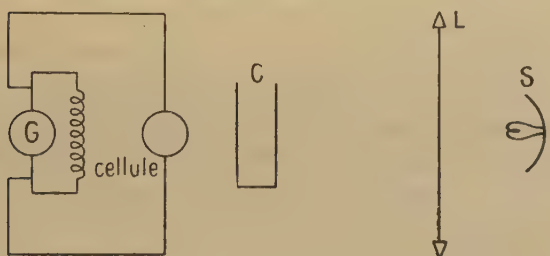


Fig. 3. — Colorimètre à cellule
 G : galvanomètre
 C : cuve en verre
 L : lentille
 S : source

rée par un faisceau de lumière blanche fournie par une lampe qui fonctionne sous 4 ou 6 volts ; l'alimentation est produite par des accumulateurs montés en potentiomètre. Le faisceau lumineux, rendu parallèle par une lentille, tombe sur une cuve à faces parallèles en verre, contenant le liquide à examiner. La cellule est reliée à un galvanomètre shunté ; on suit les déviations du spot sur une échelle graduée de 0 à ± 25 .

J'ai toujours employé des cellules à couche semi-conductrice, ce qui évitait l'encombrement d'un étage d'amplification. J'ai utilisé successivement une cellule à oxydure de

cuivre (Pierre Auger) et une cellule à fer-sélénium Prolabo dont la sensibilité est cinq fois plus grande.

La marche d'une expérience est la suivante : on note l'élongation n_1 du spot dans l'obscurité, puis son élongation lorsqu'on éclaire la cellule, soit n_2 ; la sensibilité de l'appareil est égale à $n_1 - n_2$; entre chaque mesure, on vérifie que n_2 n'a pas varié, et, au besoin, on ramène le spot à cette position en faisant légèrement varier l'alimentation de la lampe. Enfin, on note l'élongation n_3 lorsqu'on éclaire la cellule après avoir placé devant elle la cuve utilisée, pleine d'eau. On dispose successivement les mélanges à étudier devant la cellule et on lit l'élongation n_4 ; ce qui caractérise un mélange, c'est la différence $\Delta = n_4 - n_3$. Il est indispensable que le temps nécessaire à une série de mesures n'excède pas une heure, pour éviter que la cellule ne se « fatigue ».

Cet appareil est utilisable à condition que l'on maintienne constantes toutes les caractéristiques de l'installation : cellule photoélectrique ne présentant pas de phénomènes de fatigue, éclairage alimenté par des accumulateurs. En effet, il importe peu que la déviation du galvanomètre soit une fonction compliquée et arbitraire de la concentration, du moment que, à une masse donnée du produit à doser, correspond une position du spot et une seule, et que la déviation varie dans le même sens que la concentration.

La discussion de la méthode des variations continues a montré que son application n'était possible que lorsque la grandeur mesurée, caractéristique de la propriété étudiée, dépendait seulement de la concentration du complexe et pas de celle des autres corps en solution (*loc. cit.*, p. 119). Deux cas sont donc à envisager : dans le premier, on observe une réaction entre les solutions incolores de deux corps A et B, fournissant un corps coloré Z. Quel que soit le domaine d'absorption de Z, pourvu qu'il soit dans la zone de sensibilité de la cellule, il est évident que l'appareil de mesure est utilisable. Dans le deuxième cas, le corps A est incolore, les corps B et Z

sont colorés. (Nous n'étudierons pas le cas où A, B et Z sont colorés; il ne s'est pas présenté au cours de ce travail). Il faut alors connaître le spectre d'absorption de B et de Z en solution, et les possibilités d'application de l'appareil dépendront de la position relative des bandes. Lorsque le spectre de B est très différent de celui de Z, que B est absolument transparent pour la région dans laquelle Z absorbe, et que seule la bande d'absorption de Z se trouve dans la zone de sensibilité de la cellule, on peut considérer sans aucun risque qu'on est ramené au premier cas. C'est ce qui s'est passé pour l'étude des perchromates bleus, absorbant dans le rouge pour lequel la cellule employée est très sensible, formés à partir d'une solution de bichromate pour laquelle, comparative-ment au rouge, la cellule n'est pas sensible.

Quand B et Z absorbent dans la même région, la méthode n'est applicable que si le corps formé est beaucoup plus absorbant que la substance initiale. Cette condition se trouve réalisée dans le cas particulier de la formation de pervanadates (voir p. 40). La valeur trouvée pour la constante $K = C_{A\alpha}^m C_{B\beta}^n / C_{Z\gamma}$ est de l'ordre de 10^{-4} ; la concentration de la solution d'eau oxygénée (A) ayant toujours été de l'ordre de 10^{-2} ou supérieure, le rapport $C_{B\beta}^n / C_{Z\gamma}$ est de l'ordre de $10^{-4} / 10^{-2}$ donc 10^{-2} ; il ne reste à l'équilibre qu'environ 1/100 du corps initial; nous pouvons en négliger la faible absorption.

CHAPITRE II

LES PERTITANATES

A. — ETAT DES SOLUTIONS ACIDES DE TÉTRACHLORURE DE TITANE

Bibliographie. — Lorsqu'on verse du tétrachlorure de titane dans de l'acide chlorhydrique concentré fumant, on obtient une liqueur jaune et très visqueuse. Ce phénomène, connu depuis 1887 (von der Pfordten (62)) a éveillé l'attention des chercheurs qui ont étudié le produit formé. On signala bientôt (König et von der Pfordten (39) (40), Schwarz et Meyer (102)) que, par contre, l'acide chlorhydrique sec n'était absorbé ni par le tétrachlorure de titane pur, ni par ses solutions alcoolique ou étherée. König et von der Pfordten ont supposé que la substance formée dans l'acide chlorhydrique concentré, substance qu'ils n'ont pu faire cristalliser, était un mélange de produits d'hydrolyse : TiCl^3OH , $\text{TiCl}^2(\text{OH})^2$, $\text{TiCl}(\text{OH}^3)$... Kowalewsky (42) étudia, par des mesures de conductibilité, l'équilibre entre le tétrachlorure de titane, l'acide chlorhydrique et le produit formé; il supposa qu'il se produisait de l'acide chlorotitanique TiCl^6H^2 , mais il ne parvint pas à l'isoler; par ailleurs, Rosenheim et Schütte (90) préparèrent le sel $\text{TiCl}^6(\text{NH}^4)_2\text{H}^2\text{O}$ par action de deux molécules de chlorure d'ammonium sur une molécule de tétrachlorure de titane en solution chlorhydrique, mais ils ne purent rien obtenir avec les autres chlorures alcalins. Ces mêmes auteurs décrivirent des combinaisons de TiCl^6H^2 et de molécules organiques; ils obtinrent ainsi avec la pyridine : $\text{TiCl}^6\text{H}^2(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2$, avec la quinoléine : $\text{TiCl}^6\text{H}^2(\text{C}^9\text{H}^7\text{N})^2$. J'avais essayé sans succès, soit à la température ordinaire,

soit à -15° , de préparer une combinaison solide par passage d'acide chlorhydrique sec dans la solution jaune de tétrachlorure de titane; par contre, Chrétien et Varga (15), en 1935, mirent en évidence à -80° par analyse thermique le composé $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{ClH}$.

Lorsqu'on dilue la solution jaune visqueuse de tétrachlorure de titane dans l'acide chlorhydrique, on obtient une solution incolore. C'est sur la solution incolore que j'ai fait agir l'eau oxygénée pour obtenir la coloration rougeâtre caractéristique des pertitanates. Pour élucider la constitution de cette solution, il fallait employer des méthodes mettant en évidence la formation d'une combinaison, sans la détruire. C'est pourquoi j'ai pensé que l'étude du transport des ions en solution, de la viscosité des mélanges de tétrachlorure de titane et d'acide chlorhydrique, l'examen de leur spectre Raman seraient susceptibles de me donner les renseignements cherchés.

Comportement des solutions chlorhydriques de tétrachlorure de titane vis-à-vis du courant électrique.

L'appareil employé, décrit par Clément Duval, consiste en un tube en U; chaque branche est munie d'un robinet rodé; on remplit la partie inférieure avec le liquide à étudier; on referme les robinets et l'on met dans les branches une solution conductrice, par exemple un acide dilué. Au moyen d'électrodes inattaquables, on fait passer le courant dans l'appareil; les ions migrent alors, et il ne reste plus qu'à analyser le liquide des branches après passage du courant (1).



Fig. 4. — Appareil pour l'étude du transport des ions.

(1) Je tiens à remercier M. Duval qui a mis ses appareils à ma disposition.

Dans la partie du tube contenue entre les deux robinets, je mettais la solution de tétrachlorure de titane dans l'acide chlorhydrique, et dans les branches, comme liquide conducteur, soit de l'acide chlorhydrique, soit de l'acide sulfurique. L'acide sulfurique a été utilisé pour reconnaître dans quelle branche migraient les ions Cl^- . Après passage du courant, la recherche du titane dans le liquide des branches était faite par action d'eau oxygénée, la recherche du chlore au moyen de nitrate d'argent.

Substances étudiées	Branche —	Branche +	Acide	Durée de passage du courant
1. Liqueur jaune	titane	titane	ClH	1/2 heure
2. Liqueur jaune »	titane chlore	peu de titane pas de chlore	SO^4H^2	1/4 heure
3. Liqueur incolore.	titane	titane	ClH	1 heure
4. Liqueur incolore »	titane chlore	titane pas de chlore	SO^4H^2	1/4 heure
5. Liqueur incolore.	titane	titane	SO^4H^2	10 minutes

On voit donc que, dans ces solutions, il y a des molécules contenant le titane dans le cation et d'autres contenant le titane dans l'anion et que le chlore n'est décelable qu'en tant qu'anion.

Nous pouvons conclure de ces expériences à l'existence de molécules de tétrachlorure de titane dissociées, ce qui explique la présence de chlore dans la branche —, de titane dans la branche +, et à l'existence de molécules dont l'anion contient du titane, et dont le chlore est dissimulé, molécules complexes dont le titane constitue l'atome central.

Spectres Raman.

a) *Spectre Raman du tétrachlorure de titane.* — Le spectre Raman du tétrachlorure de titane a été étudié par plusieurs auteurs ; c'est un spectre analogue à celui des autres tétrachlorures, c'est-à-dire composé de quatre raies ; c'est le spectre des molécules du type XY_4 . Sa seule singularité est la position des raies par rapport à la raie excitatrice : elles sont un peu plus rapprochées de celle-ci que ne le veut la diminution régulière de fréquence pour la molécule XY_4 , quand le numéro atomique de l'atome central augmente. Cette particularité est en rapport avec la configuration électronique spéciale du titane (Trumpy (109)).



Fig. 5. — Tube Raman.

J'ai néanmoins repris (95) l'étude du spectre Raman ⁽¹⁾ du tétrachlorure de titane, préalablement redistillé, dont la pureté avait été vérifiée par dosages gravimétriques du titane (précipité sous forme d'hydroxyde par l'ammoniaque, puis calciné) et du chlore (à l'état de chlorure d'argent). Je distillais directement le tétrachlorure de titane dans le tube Raman en pyrex, construit spécialement pour cet usage (fig. 5).

Les poses duraient de 24 à 30 heures. J'ai ainsi retrouvé les quatre raies connues, pour $\Delta\nu = 120, 144, 386, 497 \text{ cm}^{-1}$, et, en plus, trois raies extrêmement faibles ; excitées par la raie $22\,938 \text{ cm}^{-1}$, les $\Delta\nu$ mesurés sont les suivantes : $631,5$; $784,5$; 926 cm^{-1} . On aurait pu attribuer ces nouvelles raies

⁽¹⁾ J'adresse mes sincères remerciements à M. Volkringer qui m'a initiée à la technique de l'effet Raman et à qui je dois de précieux conseils.

à des associations moléculaires, et, dans ce cas, leur intensité aurait été plus faible à plus haute température. J'ai fait sur une même plaque, avec les mêmes temps de pose, les spectres de TiCl_4 à 25° , 60° , 75° et 90° ; le tube Raman était placé à l'intérieur d'un four constitué par un bloc d'aluminium creusé de manière à permettre l'illumination de la substance par le faisceau lumineux et la sortie de la lumière diffusée; le bloc était posé sur un réchaud électrique. J'ai obtenu les trois raies avec la même intensité pour les quatre spectres; elles ne doivent donc pas être attribuées à des associations moléculaires. Il peut s'agir de produits d'hydrolyse formés en faible quantité malgré les précautions prises. La suite de ce travail confirmera cette hypothèse.

b) *Spectre Raman de solutions de tétrachlorure de titane dans l'acide chlorhydrique concentré.* — Les solu-

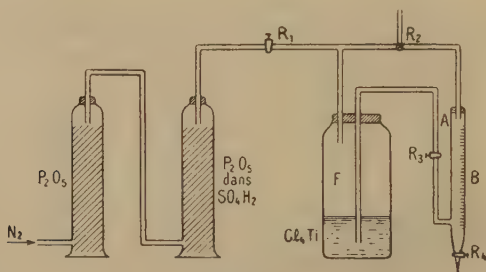


Fig. 6.

tions de tétrachlorure de titane dans l'acide chlorhydrique concentré ont été obtenues dans un courant d'azote sec, au moyen de l'appareil suivant mis aimablement à ma disposition par M. Evard (fig. 6).

L'azote, après avoir passé dans des colonnes desséchantes, passe par R_2 , robinet à trois voies; lorsque R_2 est fermé, l'azote par pression fait passer le tétrachlorure de titane du flacon dans la burette B; son ouverture permet soit de vider B par pression en A, soit d'aspirer le liquide contenu

dans la burette pour le faire revenir dans le récipient de réserve F.

Il est donc facile, en adaptant à R₄ un récipient contenant la solution dans laquelle on veut introduire le tétrachlorure de titane, d'y faire couler un volume connu de ce liquide. J'ai préparé ainsi, sans difficultés, en opérant dans un ballon de grand volume, le mélange de 9 cm³ d'acide chlorhydrique 12,5*n*, pur pour analyse, et 1 cm³ de tétrachlorure de titane ; dès l'arrivée des premières gouttes de tétrachlorure, des mousses abondantes, dues à la formation de composés d'hydrolyse, se produisent, mais elles se redissolvent rapidement ; le mélange 8 cm³ ClH, 2 cm³ TiCl₄ se fait encore facilement, mais lorsque la proportion passe à 7/3, on a de sérieuses difficultés pour redissoudre les mousses, et lorsqu'elle atteint 6/4, on a nettement une phase liquide et une phase « mousse ».

J'ai obtenu les mêmes spectres Raman pour ces trois mélanges ; à cause de la couleur jaune, les poses durent être particulièrement longues ; en effet, il est possible de réduire leur durée en se servant comme raie excitatrice de la raie verte du mercure, mais, à cause de la faible dispersion dans cette région du spectre et de la petitesse des $\Delta\nu$ observés, les résultats sont très incertains. Avec des temps de pose de l'ordre de 170 heures, j'ai constaté la disparition complète du spectre de tétrachlorure de titane et l'apparition de trois raies nouvelles correspondant à $\Delta\nu = 251,7 ; 340 ; 463 \text{ cm}^{-1}$, mesurés avec la raie excitatrice $22\,938 \text{ cm}^{-1}$.

c) *Spectre Raman de solutions de tétrachlorure de titane dans l'acide chlorhydrique dilué.* — J'ai étudié ensuite le spectre des solutions obtenues en ajoutant de l'eau à ces mélanges jaunes ; le spectre de TiCl₄ et les trois raies précédentes disparaissent alors que les trois raies lointaines signalées à propos du spectre de tétrachlorure de titane, sont renforcées et élargies. Il est donc légitime d'attribuer ces raies à des produits d'hydrolyse. Quant au spectre de trois

raies obtenu dans le cas des mélanges jaunes, on doit l'attribuer, par analogie avec l'étain, à l'existence, dans ces mélanges, d'acide titane-4-chlorhydrique TiCl_6H_2 . En effet, considérons le spectre du tétrachlorure d'étain ; il se compose de quatre raies pour les fréquences $\Delta\nu = 104, 130, 367, 403 \text{ cm}^{-1}$. Le spectre de l'acide étain-4-chlorhydrique (J. Guéron (29), Redlich, Kurz et Rosenfeld (71)), en solution aqueuse, est constitué par trois raies pour $\Delta\nu = 150, 225, 312 \text{ cm}^{-1}$ (en moyenne). Le diagramme suivant (fig. 7)

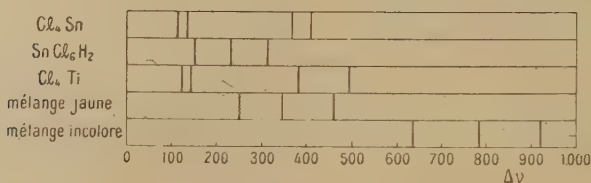


Fig. 7.

montre la position de ces trois raies par rapport aux quatre raies du tétrachlorure d'étain, et des trois raies des mélanges jaunes par rapport à celles du tétrachlorure de titane.

Un spectre de trois raies doit être attribué à un complexe hexacoordonné et tétravalent ; c'est le cas de SnCl_6H_2 .

Par analogie, il semble tout indiqué de conclure à l'existence de TiCl_6H_2 .

Dans les solutions plus diluées, les trois nouvelles raies proviennent de produits d'hydrolyse ; ceux-ci peuvent être formulés $[(\text{Ti}(\text{OH})^n\text{Cl}^{6-n})]^{2-}$, le titane restant hexacoordonné avec la valence 4.

Mesures de viscosité sur les solutions de tétrachlorure de titane dans l'acide chlorhydrique concentré.

Comme nous l'avons vu précédemment, il est impossible, à cause des produits d'hydrolyse, de préparer des mélanges

en toutes proportions de tétrachlorure de titane et d'acide chlorhydrique concentré. Je me suis donc contentée de mesurer la viscosité relative de trois solutions contenant respectivement 1 cm³ de TiCl⁴ pour 9 cm³ de ClH (1); 2 de TiCl⁴ pour 8 de ClH (2); 3 de TiCl⁴ pour 7 de ClH (3), et la phase liquide correspondant au mélange de 4 cm³ de TiCl⁴ pour 6 cm³ de ClH (4).

L'appareil employé est le viscosimètre de Baume, construit par la maison Pyrex.

La jaquette thermostatique J munie d'un réfrigérant R permet de travailler à température constante. On y fait bouil-

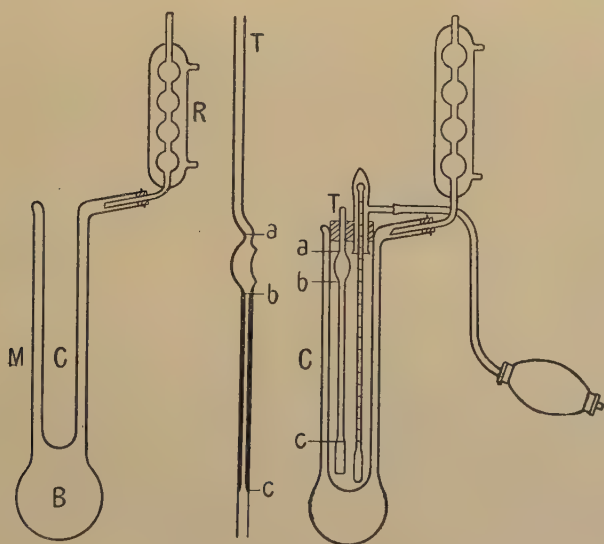


Fig. 8.

lir un liquide tel que l'éther, et la chambre C se trouve baignée par les vapeurs. J'ai utilisé comme mode de chauffage une ampoule électrique. Le tube viscosimétrique T soigneusement dégraissé est placé à l'intérieur d'un tube à essai contenant le liquide dont on veut mesurer la viscosité, et le tout est disposé dans la chambre C comme l'indique la figure 8.

Par compression au moyen de la poire, on fait monter le liquide dans le tube T au delà du repère a , et on mesure, à l'aide d'un chronomètre de précision, le temps nécessaire pour que le liquide descende de a à b ; connaissant la valeur de la constante du tube employé qui caractérise le capillaire bc de celui-ci, le produit du temps mesuré par la constante fournit le rapport entre la viscosité ν du liquide et sa densité d .

Les mesures ont confirmé ce qui apparaissait dès l'abord : plus le mélange est riche en tétrachlorure de titane, plus sa viscosité est grande. Le tableau suivant résume les résultats obtenus :

Mélange n°	1	2	3	4
Temps d'écoulement t (sec.)	67 67 69 67	113 123 110 112	74 73,5	3 607 3 601
Moyenne	67	112	74	3 603
Constante k du capillaire	0,000291	0,000291	0,0013	0,0013
$\nu/D = kt$	0,0195	0,0326	0,0962	4,684

La viscosité croît donc considérablement de (1) à (4). Cette augmentation de viscosité semble indiquer nettement qu'il se produit une combinaison entre le tétrachlorure de titane et l'acide chlorhydrique.

Conclusion. — De l'ensemble de ces expériences sur les solutions jaunes ou incolores de tétrachlorure de titane dans l'acide chlorhydrique, concentré ou dilué, on peut conclure à l'existence d'un composé de l'acide chlorhydrique et du tétrachlorure de titane; l'étude des ions déplacés par le passage du courant électrique montre que dans ce corps, le

titane fait partie de l'anion ; les mesures de viscosité indiquent que plus la concentration de ce produit est grande, plus la viscosité des solutions est accrue ; enfin, les spectres Raman et la comparaison avec ceux des composés de l'étain prouvent que la combinaison formée est de l'acide titane-4-chlorhydrique TiCl^6H^2 dont l'hydrolyse donne des produits tels que $[(\text{Ti}(\text{OH})_n\text{Cl}^{6-n})\text{H}^2]$.

*
*
*

B. — LES PERTITANATES

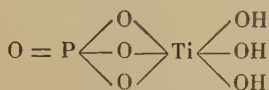
Bibliographie. — D'une façon générale, il faut distinguer plusieurs étapes dans les travaux relatifs aux persels : la première idée fut d'utiliser la réaction colorée pour le dosage de l'élément, puis on a cherché la formule du corps formé, le degré d'oxydation du métal dans le persel, et pour cela, on a essayé d'isoler les produits solides dus à l'action oxydante de l'eau oxygénée.

Le titane, dont la réaction colorée avec l'eau oxygénée en milieu acide a été découverte par Schœnn (97) en 1871, n'échappe pas à la règle, et l'on voit éclore une série de travaux ayant pour objet de préciser les conditions du dosage colorimétrique (Weller (112), Dunnington (19), Walton (110), etc.), travaux auxquels l'industrie métallurgique des aciers spéciaux a donné un éclat nouveau (Faber (21), Wells (113), Germuth (24)).

Bien qu'ici, je ne me sois préoccupée que de la solution aqueuse du persel coloré, il m'a paru intéressant de donner un résumé succinct des tentatives d'isolement du produit formé par action de l'eau oxygénée sur les sels de titane. Celles-ci commencent avec Piccini en 1882 (63, 64, 65) ; cet auteur précipite par la potasse alcoolique, après élimination du baryum, la solution obtenue en faisant digérer l'acide titanique avec le bioxyde de baryum ; le corps séché corres-

pond à divers oxydes : Ti^5O^{11} , Ti^4O^9 , Ti^3O^7 , Ti^2O^5 , que Piccini considère comme les produits TiO^3 , 4TiO^2 ; TiO^3 , 3TiO^2 ; etc. Plusieurs auteurs prétendent avoir isolé TiO^3 lui-même (Classen (16, 17), Lévy (44)) et Lévy montre que la variabilité de formules attribuées au peroxyde de titane tient à ce que ce corps se décompose en séchant et à ce que l'eau oxygénée n'agit pas immédiatement. A cette série de travaux, relatifs au peroxyde, succèdent l'isolement et l'analyse de sels de l'acide pertitanique, acide dont l'existence n'est pas mise en doute. Ainsi, Melikoff et Pissarjewsky (54) décrivent divers sels basiques qu'ils ont préparés par action successive de l'eau oxygénée, puis d'un alcali sur une solution de tétrachlorure de titane, et isolé par addition d'alcool ; dans le cas de la potasse à 0°, il se forme une masse cristalline blanche, répondant à la formule TiO^3 , K^2O^4 , K^2O^2 , $10\text{H}^2\text{O}$, qui se détruit à la température ordinaire avec dégagement d'oxygène ; dans le cas de la soude, les résultats obtenus permettent de donner une formule correspondant à un oxyde plus oxygéné : $\text{Ti}^2\text{O}^7(\text{Na}^2\text{O}^4)^4$, $10\text{H}^2\text{O}$. D'une façon générale enfin, ces auteurs déclarent qu'il existe deux catégories de sels de l'acide pertitanique ; ils donnent l'analyse de sels de sodium, d'ammonium, de baryum et ils leur attribuent la formule générale : $\text{TiO}^3\text{R}^2\text{O}^2$, sels neutres et $\text{TiO}^3(\text{R}^2\text{O}^2)^2$, sels basiques. Le sel de potassium dont on vient de donner la formule et la préparation a été réétudié par Schwarz et Giese (98) en 1928 ; ils obtiennent, en refroidissant davantage, $\text{Ti}(\text{OOK})^4$, $6\text{H}^2\text{O}$. D'autre part, le titanoxalate de sodium, traité par un excès d'eau oxygénée et additionné ensuite d'alcool à 95° (Mazzucchelli (52)) fournit un sel qui, séché, correspond à la formule $(\text{C}^2\text{O}^4)^2\text{Na}^2(\text{TiO}^3)^2\text{C}^2\text{O}^3$, $4\text{H}^2\text{O}$. Il existe un sel analogue de potassium qui ne diffère que par le nombre de molécules d'eau de cristallisation. A la même époque, Faber (20) décrit un sulfate, un acétate et un phosphate pertitaniques ; le sulfate est obtenu par action de l'eau oxygénée sur le sulfate titanique et l'auteur a étudié le comportement de ce sel vis-à-

vis de nombreux réactifs : il a ses réactions propres qui ne correspondent pas à une destruction avec dégagement d'eau oxygénée ; l'acétate et le phosphate ont été préparés respectivement par action de l'acétate et du phosphate de sodium sur le sulfate pertitanique ; Faber (20) écrit le phosphate :



formule discutée par Mazzuchelli. Enfin, signalons les travaux plus modernes de Billy en France, de Schwarz et ses collaborateurs en Allemagne sur le peroxyde de titane. Par hydrolyse du sulfate double de peroxyde de titane et de potassium, Billy ((7) (8)) obtient un oxyde hydraté dont la composition varie suivant la température et la concentration en eau oxygénée : à 15°, Ti^2O^5 , $n\text{H}^2\text{O}$, à 0° Ti^2O^5 , $n'\text{H}^2\text{O}$. Schwarz et Sexauer (103) étudient le peroxyde obtenu à 0° et lui attribuent la formule TiO^3 , $2\text{H}^2\text{O}$; ils discutent la formule de constitution probable. Il semble que, dans le cas de ces produits solides, interviennent pour modifier la composition, non seulement les facteurs température et concentration, mais encore le facteur temps et que le nombre d'atomes d'oxygène actif est plus au moins grand suivant que l'analyse a été faite plus ou moins vite après la précipitation du peroxyde. C'est pourquoi les études en solution présentent un grand intérêt.

Etude des spectres des solutions de tétrachlorure de titane dans l'acide chlorhydrique et des solutions de pertitanates dans le visible et l'ultra-violet. — La solution aqueuse de tétrachlorure de titane dans l'acide chlorhydrique dilué, acide titane-4-chlorhydrique hydrolysé, est transparente dans le visible et absorbe d'une manière continue dans l'ultra-violet à partir de 3 100 Å pour la concentration 1*n* en titane et sous 0 mm. 15 d'épaisseur (spectre n° 2 de la planche).

Pour ces très faibles épaisseurs, le spectre de l'acide titane-

4-chlorhydrique lui même a une allure semblable, mais l'absorption commence vers $4\,150\text{ \AA}$ pour une même concentration et une même épaisseur. Il est continu dans l'ultra-violet (spectres nos 1 et 10 de la planche).

Pour le spectre du pertitanate, j'ai rencontré une difficulté qui s'est reproduite pour les solutions de métavanadate acide et de pervanadate ; ces corps présentent tous une bande d'absorption placée à la limite des spectres visible et ultra-violet ; on ne peut pas obtenir le maximum d'absorption à partir du spectre visible, car la source continue utilisée (lampe à ruban de tungstène) n'est pas suffisamment intense ; le spectre ultra-violet n'est d'aucun secours, parce que le tube à hydrogène qui sert de source n'émet pas une lumière continue dans ce domaine (voir la planche). Aussi, pour ces trois solutions, serons-nous obligés de nous contenter de données qualitatives.

La bande des pertitanates commence vers $4\,500\text{ \AA}$ et finit vers $3\,500\text{ \AA}$; l'absorption est continue dans l'ultra-violet, mais elle est repoussée vers les petites longueurs d'onde, par rapport au spectre des solutions d'acide titane-4-chlorhydrique et d'acide titane-4-chlorhydrique hydrolysé (spectres nos 3 et 11).

L'application de la méthode des variations continues et du photolorimètre à cellule est sans aucun doute possible, puisque les solutions initiales sont incolores dans le visible.

Application de la méthode des variations continues (94).

— La facilité de manutention du tétrachlorure de titane en milieu chlorhydrique m'a incitée à étudier les pertitanates à partir de ces solutions. J'avais auparavant constaté que la formation de persel en présence d'acide sulfurique au lieu d'acide chlorhydrique était analogue. Les dosages du titane ont été faits, comme je l'ai déjà indiqué, par précipitation à l'état d'hydroxyde par l'ammoniaque, puis calcination ; les titres sont calculés en atomes de titane par litre. Les solutions d'eau oxygénée ont été titrées et ajustées avant chaque

série de mesures par dosage manganimétrique suivant la méthode classique; la concentration est exprimée en molécules d'eau oxygénée par litre.

Lorsque l'on ajoute de l'eau oxygénée à une solution titanique incolore, la coloration jaune obtenue est relativement stable; en effet, quand on place la solution devant la cellule photoélectrique, la déviation du spot est constante pendant un temps suffisamment long pour permettre les mesures. Les mélanges ont donc été faits en dehors de l'appareil à cellule, puis portés devant celle-ci.

1^o *Détermination de la composition maximum :*

J'ai employé des solutions équimoléculaires en Ti et H^2O^2 et j'ai constaté un maximum fixe, quelle que soit la concentration commune, pour 50 o/o de réactifs. A titre d'exemple, voici les courbes obtenues pour les concentrations 0,065/12n (courbe 1) et 0,065/2n (courbe 2).

Expérience 1 (courbe 1).

Concentration en atomes de Ti par litre : 0,065/12.
Concentration en molécules H^2O^2 par litre : 0,065/12.

$$n_1 = + 24,0; \quad n_2 = - 21,9; \\ n_3 = - 21,5$$

Vol. sol. Ti	Vol. sol. H^2O^2	n_4	Δ
10	90	— 15,9	5,7
20	80	— 11,6	9,9
30	70	— 7,3	14,2
40	60	— 5,5	16,0
50	50	— 4,5	17,0
60	40	— 5,0	16,5
70	30	— 7,5	14,0
80	20	— 11,6	9,9
90	10	— 14,5	7,0

Expérience 2 (courbe 2).

Concentration en atomes de Ti par litre : 0,65/2.
Concentration en molécules H^2O^2 par litre : 0,065/2.

$$n_1 = + 24,0; \quad n_2 = - 21,1; \\ n_3 = - 20$$

Vol. sol. Ti	Vol. sol. H^2O^2	n_4	Δ
20	80	+ 8,5	28,5
30	70	+ 13,5	33,5
40	60	+ 16,7	36,7
50	50	+ 17,8	37,8
60	40	+ 16,5	36,5
70	30	+ 12,9	32,9
80	20	+ 8,0	28,0

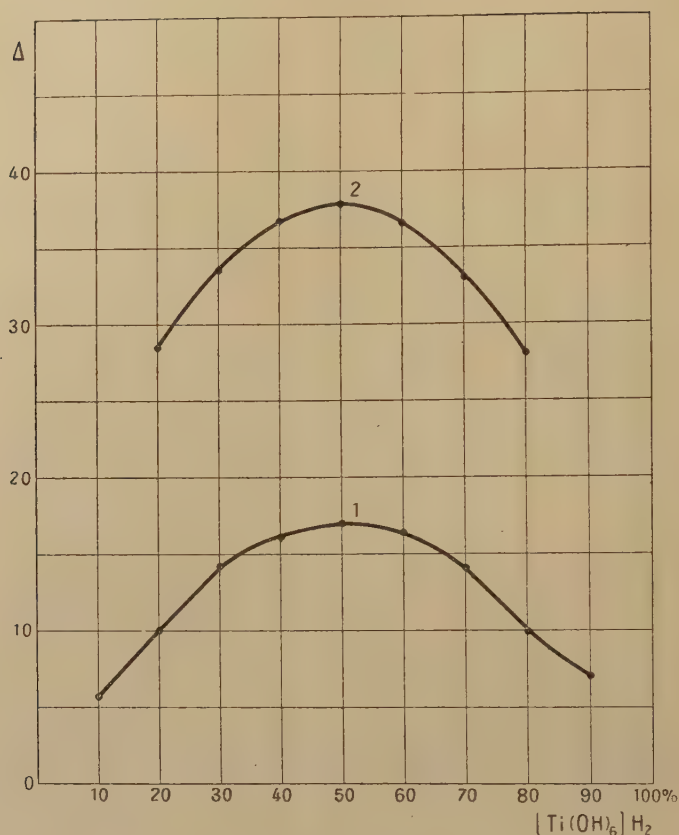


Fig. 9. — Expériences 1 et 2.

Le pertitanate coloré se forme donc par action d'une molécule d'eau oxygénée sur une molécule de sel de titane dissous dans l'acide chlorhydrique dont la formule est, nous l'avons vu, $[(\text{Ti}(\text{OH})^n\text{Cl}^{6-n})]\text{H}^2$.

La réaction est la suivante :



(Nous discuterons plus loin de la formule exacte à attribuer à Z).

2° Détermination de la constante d'équilibre K .

La détermination de la constante d'équilibre se fait en utilisant des mélanges non équimoléculaires : on détermine le pourcentage de la solution de sel titanique pour le maximum, puis on calcule K , puisque la « composition maximum » a lieu pour 50 o/o, par la formule :

$$K = \frac{\Gamma[(p+1)x-1]^2}{(p-1)(1-2x)}$$

déduite de l'expression donnée page 8.

Les résultats suivants ont été obtenus :

Expérience 3 (courbe 3).

Concentration en atomes
de Ti par litre : 0,0054.
Concentration en molécules
 H^2O^2 par litre : 0,01012.

$$n_1 = + 23,5 ; n_2 = - 22,9 ; \\ n_3 = - 22,5$$

Vol. sol Ti	Vol. sol. H^2O^2	n_1	Δ
10	90	- 16,0	6,5
20	80	- 12,3	10,2
30	70	- 8,5	14,0
40	60	- 5,4	17,1
50	50	- 3,4	19,1
55	45	- 2,5	20,0
60	40	- 1,6	20,9
65	35	- 1,5	21,0
70	30	- 2,4	20,1
75	25	- 3,2	19,3
80	20	- 5,8	16,7
90	10	- 10,8	11,7
$x = 0,63$			

Expérience 4 (courbe 4).

Concentration en atomes
de Ti par litre : 0,0054.
Concentration en molécules
 H^2O^2 par litre : 0,0181.

$$n_1 = + 23,5 ; n_2 = - 18,4 ; \\ n_3 = - 16,3$$

Vol. soc. Ti	Vol. sol. H^2O^2	n_1	Δ
20	80	- 7,7	8,6
30	70	- 3,5	12,8
40	60	- 0,6	15,7
50	50	+ 1,5	17,8
55	45	+ 2,4	18,7
60	40	+ 3,4	19,7
65	35	+ 4,1	20,4
70	30	+ 4,7	21,0
75	25	+ 5,0	1,3
80	20	+ 4,3	20,6
85	15	+ 1,9	18,2
90	10	- 1,5	14,8
95	5	- 6,7	9,6
$x = 0,74$			

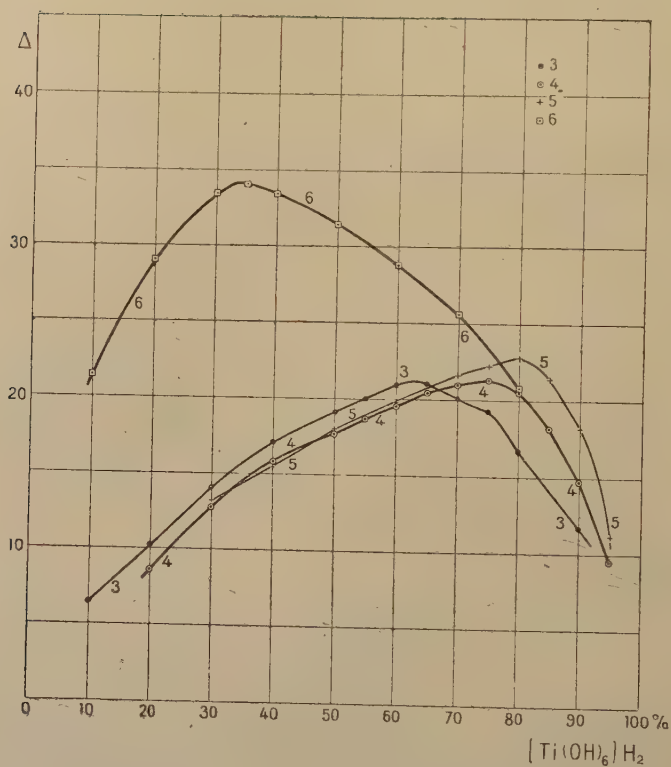


Fig. 19. — Expériences 3, 4, 5 et 6.

Expérience 5 (courbe 5).

Concentration en atomes
de Ti par litre : 0,0054.

Concentration en molécules
 H^2O^2 par litre : 0,0267.

$$n_1 = + 23 ; n_2 = - 22,5 ;$$

$$n_3 = - 17,2$$

Vol. sol. Ti	Vol. sol. H^2O^2	n_4	Δ
30	70	- 4,0	13,2
40	60	- 1,7	15,5
50	50	+ 0,7	17,9
60	40	+ 2,6	19,8
70	30	+ 4,5	21,7
75	25	+ 4,8	22
80	20	+ 5,5	22,7
85	15	+ 4,2	21,4
90	10	+ 1	18,2
95	5	- 6	11,2
$x = 0,795$			

Expérience 6 (courbe 6).

Concentration en atomes
de Ti par litre : 0,0325.

Concentration en molécules
 H^2O^2 par litre : 0,0151.

$$n_1 = + 23,5 ; n_2 = - 21 ;$$

$$n_3 = - 20,5$$

Vol. sol. Ti	Vol. sol. H^2O^2	n_4	Δ
10	90	+ 0,9	21,4
20	80	+ 8,5	29,0
30	70	+ 12,9	33,4
35	65	+ 13,6	34,1
40	60	+ 13	33,5
50	50	+ 11	31,5
60	40	+ 8,4	28,9
70	30	+ 5,1	25,6
80	20	+ 0,3	20,8
$x = 0,335$			

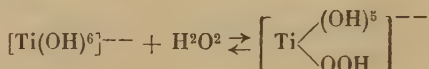
Le tableau I donne l'ensemble des résultats et des calculs se rapportant aux courbes 3, 4, 5, 6.

TABLEAU I

$\Gamma(H^2O^2)$	$\Gamma'(Ti)$	$p = \Gamma'/\Gamma$	x	K_{20°	Courbe n°
0,01012	0,0054	0,53	0,63	$1,07 \cdot 10^{-4}$	3
0,0181	0,0054	0,29	0,74	1,09 »	4
0,0267	0,0054	0,202	0,795	1,12 »	5
0,0151	0,0325	2,15	0,335	1,23 »	6
$K_{20^\circ} \text{ moyen : } 1,12 \cdot 10^{-4}$					

Le complexe Z, formé à partir d'une molécule d'eau oxygénée et d'une molécule contenant un atome de titane, a une constante d'équilibre égale à $1,12 \times 10^{-4}$.

Interprétation. — Les expériences de Schwarz et Heinrich (101) ont montré que le produit formé est un persel vrai ; il contient donc le groupement $O - O -$. Admettons, vu la grande dilution des solutions employées, que l'hydrolyse de l'acide titane-4-chlorhydrique est complète ; la réaction a lieu entre une molécule d'eau oxygénée et une molécule $[Ti(OH^6)]H^2$. Le produit qui se forme ne peut être qu'un complexe mononucléaire et la formule correspondant à l'équilibre suivant



est vraisemblable.

Cette formule respecte la tétravalence du titane, son hexacoordination, et ceci est en accord avec de nombreux travaux (en particulier avec ceux de Liebhafsky qui n'indiquent qu'un pont d'oxygène).

CHAPITRE III

LES PERVANADATES

Bibliographie. — La réaction de l'eau oxygénée sur un métavanadate alcalin en solution acide, produisant une coloration rougeâtre, fit l'objet de nombreux travaux analytiques. On sait qu'à froid, les pervanadates sont plus stables que les perchromates que nous étudierons plus loin. Mais à chaud, ils sont détruits, et l'on obtient un sel de vanadium tétravalent qu'on peut ensuite titrer volumétriquement par le permanganate (Caïn et Hostetter (11), Hothersall (36)). Les pervanadates ne sont pas solubles dans les solvants organiques et diffèrent encore en cela des perchromates (Werther (116)). De nombreux travaux se rapportent au dosage colorimétrique de traces de vanadium par l'eau oxygénée (détails donnés par Maillard (49), Moser et Brandl (58)). En raison de l'utilisation croissante du vanadium en métallurgie, ces études connurent une période florissante à partir de 1910 : Trautmann (108), Mc Cabe (47), Kropf (43), Lukas et Jilek (46), Rousseau (91). Avant d'examiner les travaux qui se rapportent à la constitution des pervanadates, il est bon d'étudier la solution même de vanadate sur laquelle on fait agir l'eau oxygénée. Le travail le plus complet sur la question est celui de Düllberg (18); cet auteur a fait des mesures de conductibilité lors de la neutralisation des acides vanadiques et a comparé les courbes obtenues avec celles des phosphates, chromates, etc... Par cryoscopie, il conclut que l'acide métavanadique doit être formulé $V^3O^9H^3$; les solutions de pyrovanadate ne contiennent pas d'ions VO^4H^{--} , mais des

ions $V^2O_7^{-----}$: en effet, en solution, l'orthovanadate serait presque complètement hydrolysé en pyrovanadate et NaOH suivant :

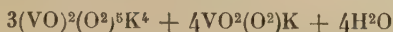


D'autre part, il ramène tous les acides polyvanadiques qui se forment dans les solutions acides de métavanadate au type $V^6O^{17}H^4$, les sels obtenus étant des dérivés tertiaires ou secondaires de cet acide. Ce travail a été largement critiqué, et avec d'excellents arguments par Meyer et Pawletta (56) en 1928. Nous examinerons plus loin leurs conclusions en même temps que leurs expériences sur les pervanadates.

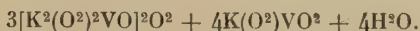
Le premier travail, relatif à la constitution des pervanadates est celui de J. B. Cammerer (12) qui étudie l'action de l'eau oxygénée sur les oxydes de molybdène, de tungstène et de vanadium ; après évaporation de la solution rougeâtre de pervanadate, il obtient des croûtes brunes auxquelles il attribue la formule $2V^2O^5H^2O$, $4H^2O^2$ dans laquelle l'eau oxygénée n'est pas constitutive mais fait partie de la combinaison comme « eau oxygénée de cristallisation ».

Scheuer (96) décrit les pervanadates suivants : $(VO^4)^2Ba$, VO^4K , VO^4Na , VO^4NH^4 , VO^4Li , $(VO^4)^2Sr$, $(VO^4)Ca$, $(VO^4)^2Pb$, VO^4Ag , $(VO^4)Cd$ obtenus généralement à partir de métavanadate d'ammonium, par passage intermédiaire en VO^4NH^4 , suivi d'une double décomposition avec un sel soluble du métal considéré ; ces sels sont cristallisés. L'existence de l'acide pervanadique est donc probable, bien qu'on ne l'ait pas isolé. D'autre part, Pissarjewsky (66) (67) (68) (69), dans une série de mémoires, étudie, par conductibilité, la décomposition catalytique des persels de vanadium, puis fait une étude thermochimique du pervanadate de potassium à $8-10^\circ$ (66) ; il conclut, d'après les valeurs trouvées pour la chaleur de la réaction $VO^3K + H^2O^2$, que le persel a bien la formule VO^4K et non $VO^3K.H^2O^2$. Il fait des mesures de conductibilité sur les solutions de VO^4K et d'un sel double

de VO^4K et de $\text{V}^2\text{O}^7\text{K}^4$ (67), formé par 3 molécules de $\text{V}^2\text{O}^{12}\text{K}^4$ pour 4 de VO^4K , formulé $\text{V}^5\text{O}^{26}\text{K}^8$ et obtenu à l'état cristallin. Pour cet auteur, ce sel doit s'écrire :



ou :



Il considère que, dans la décomposition de l'acide hypothétique VO^4H , il se forme les peracides suivants : $\text{V}^4\text{O}^{11}\text{H}^2$ obtenu dans la réaction :

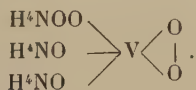


$\text{V}^6\text{O}^{16}\text{H}^2$, obtenu à partir de 6 molécules de VO^4H :



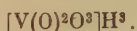
et il estime que ces acides se forment directement lorsqu'on emploie un excès d'eau oxygénée.

Melikoff et Jehlchaninoff (53) font agir de l'eau oxygénée à 0° sur la solution ammoniacale du sel d'ammonium de l'acide vanadique ; ils précipitent par l'alcool et obtiennent $\text{VO}^6(\text{NH}^4)^3 \cdot 2,5\text{H}^2\text{O}$ qu'ils considèrent comme un orthopervanadate et qu'ils écrivent :



Enfin, Meyer, seul (55) et en collaboration avec Pawletta (56), revoit toute la question et conclut d'après des mesures de conductibilité que l'hypothèse, due à Düllberg, de la formation d'un acide hexapolyvanadique dans la solution jaune clair obtenue par action d'acides minéraux sur l'acide métavanadique est erronée ; il considère qu'il se forme un sel VOX^3 dans lequel le vanadium joue le rôle de cation ; lorsqu'on fait agir l'eau oxygénée, il y a d'une part, transformation de ce sel en un sel rouge peroxydé (sel de peroxovanadium), d'autre part, formation, lorsqu'il y a un excès

d'eau oxygénée, d'un acide orthovanadique peroxydé de formule :



En résumé, un coup d'œil sur tous ces travaux permet de conclure qu'il y a une différence de composition entre les produits obtenus avec ou sans excès d'eau oxygénée. Enfin, les corps isolés peuvent être différents des sels qui restent en solution : l'existence d'un acide VO^4H , non isolé, mais dont on connaît les sels, ne semble pas faire de doute; celle d'un acide orthopervanadique est également probable. Mais il semble que dans les solutions acides de vanadate auxquelles on ajoute de l'eau oxygénée sans excès, le vanadium peut faire partie du cation.

Etude des spectres des solutions neutre et acide de métavanadate de sodium et des pervanadates. — Dans l'ultra-violet, les spectres du métavanadate de sodium, en solution dans l'eau pure ou dans l'eau acidulée sont qualitativement les mêmes que celui du pervanadate; mais les coefficients d'absorption sont plus grands pour les pervanadates que pour le métavanadate acide (absorption continue vers 3 000 Å pour des solutions de l'ordre de 0,001 n sous 0 mm. 15; Voir planche, spectres Nos 4 et 5). Dans le visible, le métavanadate en solution neutre est transparent, le métavanadate en solution acide (spectre n° 12) et le pervanadate ont des spectres analogues (spectres n° 13); à concentration égale, le pervanadate absorbe vers les plus grandes longueurs d'onde : 4 500 Å au lieu de 4 200 Å.

Application de la méthode des variations continues. — J'ai utilisé comme sel de vanadium le métavanadate de sodium que je dissolvais dans de l'eau portée à l'ébullition; j'obtenais, après centrifugation, des solutions très limpides. Les dosages de vanadium dans les solutions obtenues étaient effectués de la façon suivante : la prise d'essai était acidifiée par l'acide sulfurique au 1/3; en y faisant passer

un courant de gaz sulfureux, je réduisais le vanadium pentavalent à l'état de vanadyle (tétravalent); je chassais par ébullition le gaz sulfureux en excès, et enfin je titrais à chaud au moyen de permanganate de potassium en solution très acide, jusqu'à ce que la solution soit devenue rose (elle passe du bleu du vanadyle au vert, puis au jaune, enfin une goutte de permanganate en excès la fait virer au rose).

A. — SOLUTIONS ACIDES DE MÉTAVANADATE DE SODIUM.

Lorsqu'on acidifie la solution de métavanadate de sodium,

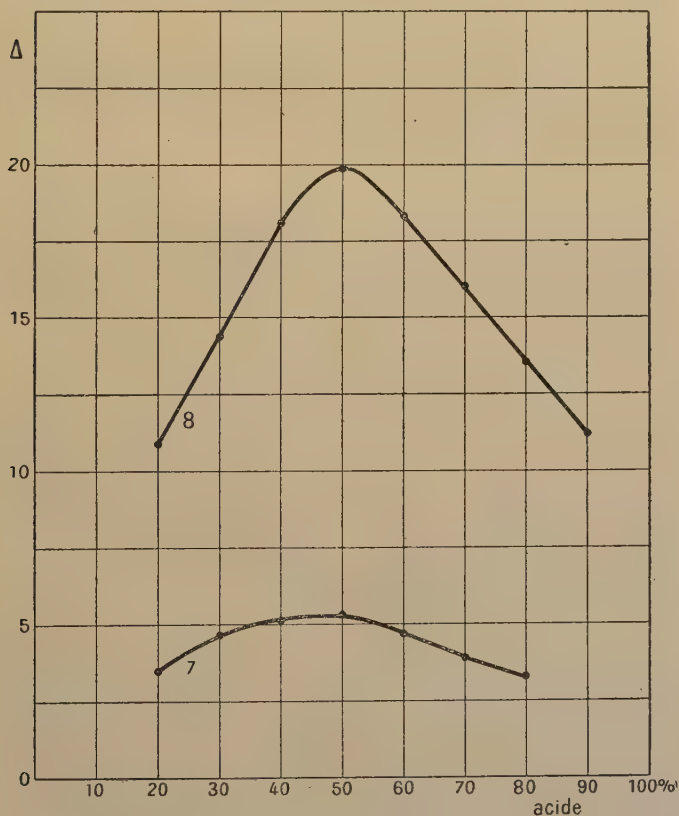


Fig. 11. — Expériences 7 et 8.

elle devient jaune vif ; il se produit même un précipité rougeâtre lorsque l'acide est introduit brusquement et en trop grande quantité. Il m'a paru utile, puisque les pervanadates se forment en solution acide, de chercher, toujours par la même méthode, quelle était la « composition maximum » de cette solution jaune et de calculer la constante d'équilibre du corps qui se forme (94).

1° *Détermination de la composition maximum :*

J'ai mélangé des solutions équimoléculaires de métavanadate de sodium et d'acide sulfurique ou chlorhydrique comptées en ion H^+ , et j'ai constaté que la composition maximum avait toujours lieu pour 50 o/o en ion H^+ et métavanadate de sodium. C'est ce que montrent les tableaux et courbes suivants (fig. 11) :

Expérience 7 (courbe 7).

Concentration de l'acide,
en ions H^+ par litre : 0,100/6.
Concentration en molécules
de métavanadate par litre :
0,100/6.

$$n_1 = + 23,7 ; n_2 = - 22,5 ; \\ n_3 = - 21.$$

Vol. sol. acide	Vol. sol. VO ³ —	n_4	Δ
20	80	— 17,5	3,5
30	70	— 16,3	4,7
40	60	— 15,9	5,1
50	50	— 15,7	5,3
60	40	— 16,3	4,7
70	30	— 17,1	3,9
80	20	— 17,7	3,3

Expérience 8 (courbe 8).

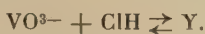
Concentration de l'acide,
en ions H^+ par litre : 0,43/6.
Concentration en molécules
de métavanadate par litre :
0,43/6.

$$n_1 = + 23,5 ; n_2 = - 22 ; \\ n_3 = - 20.$$

Vol. sol. acide	Vol. sol. VO ³ —	n_4	Δ
20	80	— 9,1	10,9
30	70	— 5,6	14,4
40	60	— 1,9	18,1
50	50	— 0,1	19,9
60	40	— 1,7	18,3
70	30	— 4,0	16,0
80	20	— 6,5	13,5
90	10	— 8,8	11,2

La réaction a donc lieu entre une molécule de métavana-

date et une molécule d'acide. Elle peut s'écrire dans le cas de l'acide chlorhydrique :



Je discute plus loin la formule de Y.

2° *Détermination de la constante d'équilibre :*

Pour déterminer la constante d'équilibre de Y, j'ai étudié des mélanges non équimoléculaires ; j'ai déterminé le pourcentage de l'eau oxygénée pour le maximum, et par application de la formule :

$$K = \frac{\Gamma[(p+1)x-1]^2}{(p-1)(1-2x)}$$

j'ai déduit la valeur de K, constante d'équilibre de formation de Y.

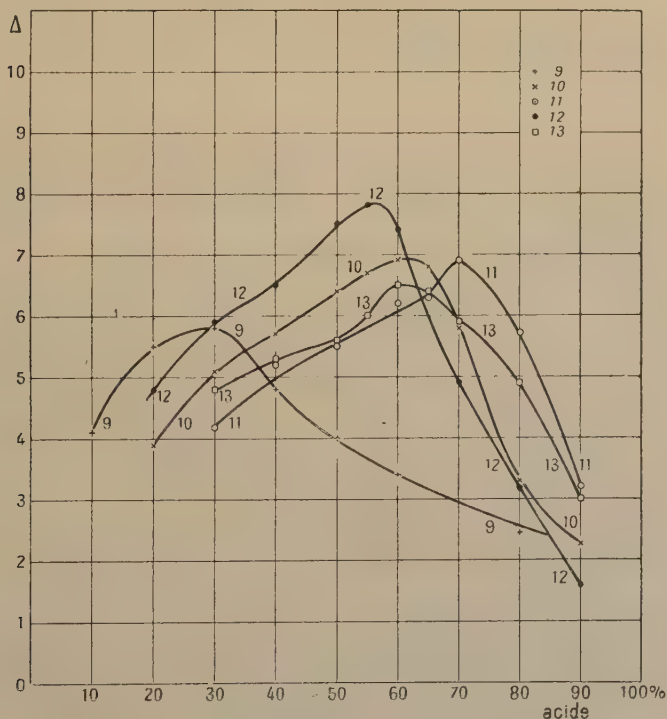


Fig. 12. — Expériences 9, 10, 11, 12 et 13.

Expérience 9 (courbe 9).

Concentration de l'acide,
en ions H^+ par litre : 0,200/6.

Concentration en molécules
de métavanadate par litre :
0,100/6.

$$n_1 = + 23,5; n_2 = - 22; \\ n_3 = - 19,4$$

Vol. sol. acide	Vol. sol. VO^3-	n_4	Δ
10	90	- 15,3	4,1
20	80	- 13,9	5,5
30	70	- 13,6	5,8
40	60	- 14,6	4,8
50	50	- 15,4	4,0
60	40	- 16,0	3,4
70	30	- 16,2	3,2
80	20	- 17,0	2,4
$x = 0,3$			

Expérience 11 (courbe 11).

Concentration de l'acide,
en ions H^+ par litre : 0,100/6.

Concentration en molécules
de métavanadate par litre :
0,43/6.

$$n_1 = + 23,7; n_2 = - 24,6; \\ n = - 23$$

Vol. sol. acide	Vol. sol. VO^3	n_4	Δ
30	70	- 18,8	4,2
40	60	- 17,8	5,2
50	50	- 17,5	5,5
60	40	- 16,8	6,2
65	35	- 16,7	6,3
70	30	- 16,1	6,9
80	20	- 17,3	5,7
90	10	- 19,8	3,2
$x = 0,70$			

Expérience 10 (courbe 10).

Concentration de l'acide,
en ions H^+ par litre : 0,200/6.

Concentration en molécules
de métavanadate par litre :
0,43/6.

$$n_1 = + 24; n_2 = - 20,8; \\ n_3 = - 19,9$$

Vol. sol. acide	Vol. sol. VO^3-	n_4	Δ
20	80	- 16,0	3,9
30	70	- 14,8	5,1
40	60	- 14,2	5,7
50	50	- 13,5	6,4
55	45	- 13,2	6,7
60	40	- 13,0	6,9
65	35	- 13,1	6,8
70	30	- 14,1	5,8
80	20	- 16,6	3,0
90	10	- 17,6	2,3
$x = 0,62$			

Expérience 12 (courbe 12).

Concentration de l'acide,
en ions H^+ par litre : 0,300/6.

Concentration en molécules
de métavanadate par litre :
0,43/6.

$$n_1 = + 23,6; n_2 = - 21,7; \\ n_3 = - 21$$

Vol. sol. acide	Vol. sol. VO^3	n_4	Δ
20	80	- 16,2	4,8
30	70	- 15,1	5,9
40	60	- 14,5	6,5
50	50	- 13,5	7,5
55	45	- 13,2	7,8
60	40	- 13,6	7,4
70	30	- 15,1	4,9
80	20	- 17,8	3,2
90	10	- 19,4	1,6
$x = 0,56$			

Expérience 13 (courbe 13).

Concentration de l'acide, en ions H^+ par litre : 0,100/6.

Concentration en molécules de métavanadate par litre : 0,200/6.

$$n_1 = + 24; n_2 = - 23,6; n_3 = - 23$$

Vol. sol. acide	Vol. sol. VO^3	n_4	Δ	
30	70	— 18,2	4,8	
40	60	— 17,7	5,3	
50	50	— 17,4	5,6	
55	45	— 17,0	6,0	
60	40	— 16,7	6,5	$x = 0,595$
65	35	— 16,6	6,4	
70	30	— 17,1	5,9	
80	20	— 18,1	4,9	
90	10	— 20,0	3,0	

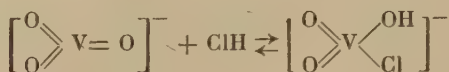
Le tableau II fournit l'ensemble des résultats des courbes 9, 10, 11, 12, 13 (fig. 12).

TABLEAU II

Acide employé	Γ méta-vanadate	Γ' ions H^+	$p = \Gamma'/\Gamma$	x	K_{20°	Courbe N°
SO^4H^2	0,100/6	0,200/6	2	0,30	$4,16 \cdot 10^{-3}$	9
SO^4H^2	0,43/6	0,200/6	0,465	0,62	4,60 »	10
SO^4H^2	0,43/6	0,100/6	0,232	0,70	4,66 »	11
SO^4H^2	0,43/6	0,300/6	0,697	0,56	4,64 »	12
ClH	0,200/6	0,100,6	0,500	0,595	4,05 »	13
K_{20° moyen : $4,4 \cdot 10^{-3}$						

En résumé, la coloration jaune, dans ces solutions diluées, correspond à l'action d'une molécule d'acide sur une molécule de métavanadate de sodium, et la constante d'équilibre du produit formé est $4,4 \cdot 10^{-3}$.

Interprétation. — Meyer et Pawletta (56) par des mesures de transport d'ions, en milieu concentré en acide, ont montré que le vanadium faisait partie du cation. Ils écrivent le produit obtenu X^3VO , X étant l'anion, soit, par exemple dans le cas de l'acide chlorhydrique, Cl^3VO . Les conditions dans lesquelles j'ai travaillé sont différentes, puisque la concentration en acide est légèrement supérieure, légèrement inférieure ou égale à la concentration en métavanadate. La méthode des variations continues a montré que l'acide employé et le métavanadate réagissent molécule à molécule ; on peut écrire la réaction :



dans laquelle le vanadium reste pentavalent et hexacoordonné et fait partie de l'anion alors que dans les solutions concentrées en acide, il appartient au cation.

B. — PERVANADATES

Lorsque l'on ajoute aux solutions jaunes de métavanadate acide une solution d'eau oxygénée, du même ordre de concentration que les solutions précédentes, on n'observe aucun changement de coloration de la solution. Par contre, quand l'acidité de la solution de métavanadate est grande (que l'équilibre est donc déplacé entièrement dans le sens de la formation du corps jaune), l'action d'eau oxygénée fait apparaître une teinte rougeâtre.

Lors de la discussion générale relative à l'emploi du photolorimètre, j'ai montré que dans le cas présent l'on pouvait parfaitement utiliser cet appareil : il suffisait pour cela que le pervanadate ait un coefficient d'absorption beaucoup plus grand que le métavanadate acide ; c'est bien le cas.

Puisque la nature de l'acide n'avait pas d'influence sur la formation du produit jaune obtenu par mélange d'acide et de métavanadate, il était probable qu'elle n'en aurait pas sur la formation de persel ; c'est ce que j'ai au préalable vérifié ; dans la suite, j'ai toujours opéré avec de l'acide sulfurique (94).

1° *Détermination de la composition maximum.*

J'ai d'abord opéré pour la concentration en acide 5/6n (courbe 14, 15), ensuite pour la concentration 1/2n en ion H^+ (courbes 16, 17) et pour des concentrations équivalentes de métavanadate (comptées en ion VO^{3-}) et d'eau oxygénée (comptées en molécule H^2O^2). Quelle que soit la concentration des ions H^+ , la composition maximum a lieu pour 50 o/o.

Expérience 14 (courbe 14).

Concentration en molécules

H^2O^2 par litre : 0,100/6.

Concentration en molécules

de métavanadate par litre :

0,100/6.

Acidité en ions H^+ par litre

(SO^4H^2) : 5/6.

$n_1 = + 24$; $n_2 = - 23,9$;

$n_3 = - 23$

Vol. sol. H^2O^2	Vol. sol. VO^{3-}	n_1	Δ
20	80	+ 2,2	25,2
30	70	+ 6,6	29,6
40	60	+ 9,4	32,4
50	50	+ 11,0	34,0
60	40	+ 8,9	31,9
70	30	+ 6,0	29,0
80	20	+ 1,2	24,2
90	10	- 6,15	16,85

Expérience 15 (courbe 15).

Concentration en molécules

H^2O^2 par litre : 0,1548/6.

Concentration en molécules

de métavanadate par litre :

0,1548/6.

Acidité en ions H^+ par litre

(SO^4H^2) : 5/6.

$n_1 = + 23,8$; $n_2 = - 23,2$;

$n_3 = - 20,0$

Vol. sol. H^2O^2	Vol. sol. VO^{3-}	n_1	Δ
20	80	+ 7,4	27,4
30	70	+ 11,6	31,6
40	60	+ 14,0	34,0
50	50	+ 15,3	35,3
60	40	+ 13,3	33,3
69	31	+ 10,8	30,8
80	20	+ 6,35	26,35

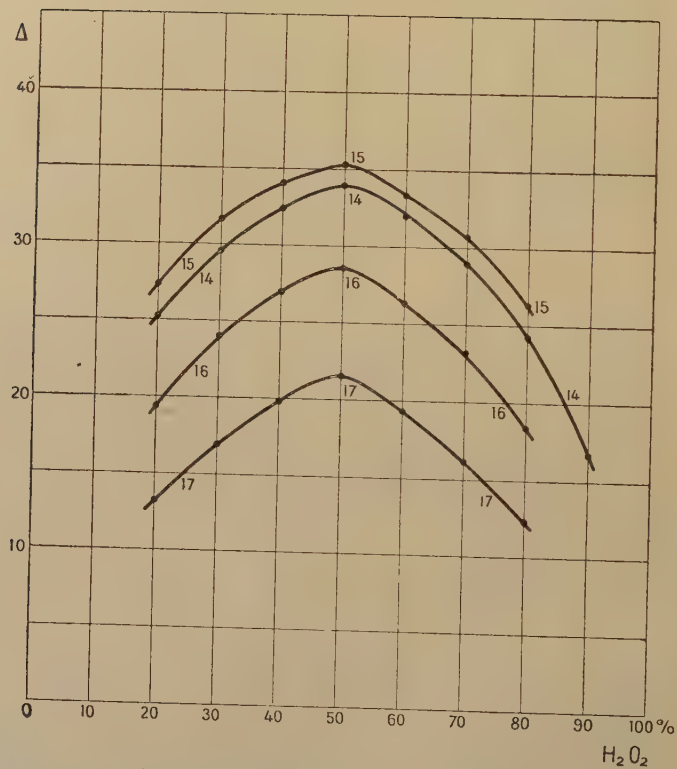


Fig. 13. — Expériences 14, 15, 16 et 17.

Expérience 16 (courbe 16).

Concentration en molécules H_2O_2 par litre : 0,0774/6.

Concentration en molécules de métavanadate par litre : 0,0774/6.

Acidité en ions H^+ par litre (ClH) : 1/2.

$$n_1 = + 24; n_2 = - 22,5; \\ n_3 = + 19,5$$

Vol. sol. H_2O_2	Vol. sol. VO^3-	n_4	Δ
20	80	+ 0,1	19,4
30	70	+ 4,7	24,0
40	60	+ 7,6	26,9
50	50	+ 9,2	28,5
60	40	+ 7,1	26,4
70	30	+ 4,0	23,3
80	20	- 0,9	18,4

Expérience 17 (courbe 17).

Concentration en molécules H_2O_2 par litre : 0,0387/6.

Concentration en molécules de métavanadate par litre : 0,0387/6.

Acidité en ions H^+ par litre : (ClH) : 1/2.

$$n_1 = + 23,8; n_2 = - 24,4; \\ n_3 = - 20,9$$

Vol. sol. H_2O_2	Vol. sol. VO^3-	n_4	Δ
20	80	- 7,7	13,2
30	70	- 4,0	16,9
40	60	- 1,0	19,9
50	50	+ 0,6	21,5
60	40	+ 1,6	19,3
70	30	- 4,8	16,1
80	20	+ 8,5	12,4

Une molécule d'eau oxygénée agit donc sur une molécule de sel de vanadium, correspondant à VO^3Na , pour donner un persel X dont la formule est discutée plus loin.

2° Détermination de la constante d'équilibre.

L'application de la même formule que dans les cas précédents donne les résultats résumés dans le tableau 3, se rapportant aux courbes 18, 19, 20, 21, 22. On peut constater que la valeur de K, constante d'équilibre de formation, calculée d'après la courbe 22 est tout à fait analogue aux valeurs précédentes; elle correspond à une valeur différente de la concentration de l'acide.

*Expérience 18 (courbe 18).*Concentration en molécules H^2O^2 par litre : 0,1421/6.

Concentration en molécules de métavanadate par litre : 0,0774/6.

$$n_1 = + 24,1 ; n_2 = - 22,5 ; n_3 = - 19,3.$$

Vol. sol. H^2O^2	Vol. sol. VO^3-	n_4	Δ
—	—	—	—
10	90	— 0,2	19,1
20	80	+ 7,0	26,3
30	70	+ 11,0	30,3
40	60	+ 11,5	30,8
50	50	+ 9,6	28,9
60	40	+ 7,1	26,4
70	30	+ 4,0	23,3
80	20	— 0,6	18,7

Expérience 19 (courbe 19).

Concentration en molécules de métavanadate par litre :

$$0,1411/6.$$

Concentration en molécules

 H^2O^2 par litre : 0,071/6.

$$n_1 = + 23 ; n_2 = - 22,6 ;$$

$$n_3 = - 19,4$$

Vol. sol. H^2O^2	Vol. sol. VO^3-	n_4	Δ
—	—	—	—
20	80	— 0,4	19,0
30	70	+ 3,5	22,9
40	60	+ 6,7	26,1
50	50	+ 9,0	28,4
60	40	+ 11,4	30,0
70	30	+ 10,1	29,5
80	20	+ 5,9	25,3
90	10	— 1,7	17,7
$x = 0,64$			

Expérience 20 (courbe 20).

Concentration en molécules de métavanadate par litre :

$$0,2822/6.$$

Concentration en molécules

 H^2O^2 par litre : 0,04516/6.

$$n_1 = + 22,5 ; n_2 = - 22,0 ;$$

$$n_3 = - 19,0$$

Vol. sol. H^2O^2	Vol. sol. VO^3-	n_4	Δ
—	—	—	—
30	70	— 1,0	18,20
40	60	+ 2,0	21
50	50	+ 4,3	23,3
60	40	+ 6,2	25,2
70	30	+ 7,9	26,9
75	25	+ 8,5	27,5
70	21	+ 9,2	28,2
85	15	+ 9,0	28
90	10	+ 5,45	24,45
$x = 0,82$			

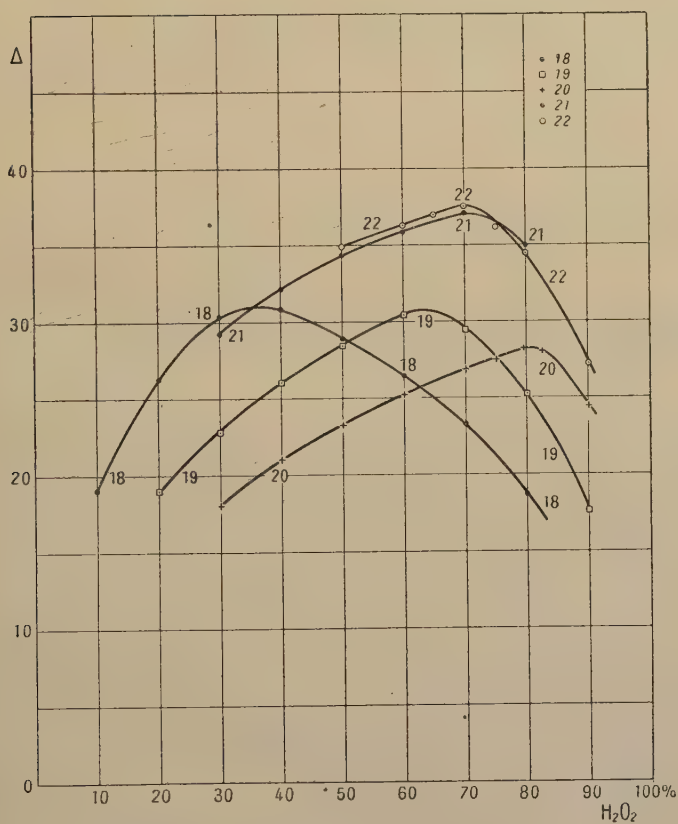


Fig. 14. — Expériences 18, 19, 20, 21 et 22.

Interprétation. — Les pervanadates s'obtiennent en solution concentrée en acide. L'eau oxygénée agit donc sur un sel du

type $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{Cl} \searrow \\ \text{Cl} \rightarrow \text{V} = \text{O} \end{array}$. Il se forme un persel véritable (voir les

préliminaires, distinction entre persels véritables et les autres persels). On peut admettre avec Meyer et Pawletta (56)

qu'il s'écrit $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{Cl} \searrow \\ \text{Cl} \rightarrow \text{V} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{array} \end{array}$. Ce produit, coloré en rouge, est

tout à fait différent de $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{Cl} \searrow \\ \text{Cl} \rightarrow \text{V} = \text{O} \end{array}$ qui lui a donné nais-

sance et de $\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} \searrow \\ \text{O} \rightarrow \text{V} \begin{array}{l} \nearrow \text{OH} \\ \searrow \text{Cl} \end{array} \end{array} \right] \text{Na}$, obtenu sans eau oxygénée en

solution peu acide. On peut également, grâce à ces formules, expliquer ce qui se passe lorsqu'on ajoute de l'eau oxygénée à une solution jaune peu acide de métavanadate de sodium; on sait qu'il n'y a pas de changement de coloration, ni de dégagement gazeux; ou bien il n'y a pas de réaction entre

$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} \searrow \\ \text{O} \rightarrow \text{V} \begin{array}{l} \nearrow \text{OH} \\ \searrow \text{Cl} \end{array} \end{array} \right] \text{Na}$ et l'eau oxygénée, ou bien le produit de la

réaction est également jaune.

CHAPITRE IV

LES PERCHROMATES

Bibliographie. — A partir d'une solution de chromate ou d'une solution de bichromate alcalin, on peut obtenir, par action d'eau oxygénée, une coloration bleue en milieu acide, une coloration brune en milieu neutre. Divers travaux ont eu pour objet de déterminer la composition ionique des solutions de chromates et de bichromates alcalins (Spitalsky (104, 105, 106), Job (37), Carrière et Castel (14)). On doit en tirer principalement la conclusion que les ions contenus dans ces solutions sont identiques. Quant aux travaux sur les perchromates, ils sont en nombre considérable. Après Barreswil (3), les quelques mémoires dans lesquels seules sont étudiées, du point de vue analytique, les modalités de la réaction en milieu acide, sont ceux de Carnot (13), de Baumann (4), de Marchlewsky (50), de Griggi (27), de Reichard (72), (73); les deux premiers essaient en vain d'utiliser la réaction au dosage volumétrique du chrome. Grosvenor (28) donne la liste des solvants de la coloration bleue; les éthers-oxydes, les éthers-sels et spécialement l'acétate d'éthyle sont de bons solvants; il est probable qu'il se forme un composé d'addition entre le persel et le corps organique, peut-être une combinaison oxonium puisque ces solvants contiennent en général un atome d'oxygène capable de retenir des molécules.

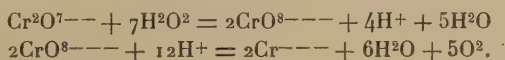
Les travaux sur la réaction en milieu neutre et en milieu acide, du point de vue de la constitution du produit, font l'objet des mêmes mémoires; il est difficile de classer, d'une part, ce qui concerne le perchromate bleu, d'autre part ce qui

se rapporte au perchromate brun. Nous verrons donc simultanément la bibliographie de ces deux questions.

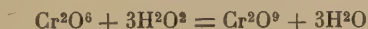
On s'est efforcé d'abord, dans le cas de la réaction en milieu acide, de trouver le rapport moléculaire dans lequel l'eau oxygénée agit sur le chromate ou le bichromate; c'est dans cet esprit qu'ont été faits les travaux d'Aschoff (1), de Fairley (22) (23), de Moissan (57), de Martinon (51), de Berthelot (6), de Bach (2), de Rius et Miró (88). Des expériences plus soignées sont décrites par Riesenfeld (75, 76), Ohl (60), Wesch (117), Wœhlers (122), enfin Ridley (74). Ces auteurs distinguent la réaction en milieu acide avec un excès d'eau oxygénée et avec un excès d'acide chromique et mesurent le dégagement d'oxygène; dans le premier cas, Ohl (60) estime que la réaction est :



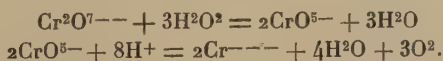
alors que Riesenfeld et Wesch (85) l'écrivent :



Dans le deuxième cas, Ohl propose :



et Riesenfeld et Wesch :



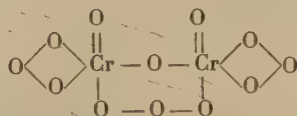
On ne doit pas attacher une trop grande importance à ces travaux qui reposent sur des mesures de volume très délicates et des calculs compliqués.

Dans une période ultérieure, on a cherché à isoler des combinaisons solides sous forme de sels divers ou sous forme de combinaisons avec une base organique.

Dès 1886, Martinon (51) remarque que lorsqu'on fait agir l'eau oxygénée sur une solution neutre de chromate ou de bichromate, on observe un brunissement de la solution, brunissement qui disparaît rapidement avec dégagement d'oxy-

gène et retour à la solution de chromate ou de bichromate initiale.

En 1891, Péchard (61) ajoute à froid de la baryte à la solution bleue : un précipité brun se produit auquel il assigne la formule CrO^4Ba . En faisant agir directement le peroxyde de sodium sur l'hydroxyde chromique dans l'eau, Hæussermann (30), en 1893, obtient un liquide brun dont il sépare des cristaux de formule $\text{Cr}^2\text{O}^{15}\text{Na}^628\text{H}^2\text{O}$, correspondant d'après lui à Cr^2O^{12} ; il donne à cet oxyde la formule de constitution



avec les atomes de chrome hexavalents. Wiede (118) fait agir une solution ammoniacale sur le produit de la réaction de l'anhydride chromique et de l'eau oxygénée dissous dans l'éther : il est ainsi le premier à isoler un précipité cristallisé en prismes bruns de formule CrO^43NH^3 et soluble dans l'eau et l'ammoniaque ; NH^3 ne peut être remplacé par une base comme HONa ou HOK , mais peut l'être par CNK (121) ; d'autre part, le même auteur (119) prépare des sels répondant à la formule CrO^4OMe , $x\text{H}^2\text{O}^2$, Me pouvant être l'aniline, la pyridine, etc., et il pense que l'acide perchromique a pour formule CrO^5H . Hofmann (32) et Hofmann et Hiendlmaier (33), (34), (35) montrent que puisqu'il y a une molécule de base combinée pour un atome de chrome, le chrome doit avoir une valence impaire comme Mn dans le

permanganate : $\text{O} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \end{array} \text{Cr} - \text{OOMe}$ avec le chrome heptavalent.

Ces mêmes auteurs indiquent la préparation en milieu neutre des sels suivants : $\text{CrO}^6(\text{NH}^4)^2$ et $\text{CrO}^6(\text{NH}^4)\text{H}$. Peu après, Riesenfeld et ses collaborateurs (81) prouvent qu'il s'agit là de sels de CrO^8H^3 : $\text{CrO}^8(\text{NH}^4)^3$ et des sels correspondants à CrO^8H^3 et obtenus en solution alcaline à partir de NH^4OH ,

de CrO^3 et de H^2O^2 à 0° (préparation analogue des sels de potassium et de sodium). D'autre part, la même école indique la préparation, en solution acide, de sels bleus dérivés d'un acide CrO^7H^3 : ces persels chauffés perdent de l'oxygène et laissent des chromates. Ce qui porte à trois le nombre des peracides dont l'existence paraît prouvée : CrO^5H de Wiede (119, 120), CrO^8H^3 et CrO^7H^3 de Riesenfeld, et en outre le tétr oxyde de chrome CrO^4 de Wiede. En 1906, Riesenfeld (77) récapitule, dans un travail d'ensemble, tout ce qu'on connaît sur les perchromates.

Citons enfin les travaux de Riesenfeld (78), de Werner (114, 115) et de Wesch (117) relatifs à des complexes de tétr oxyde de chrome.

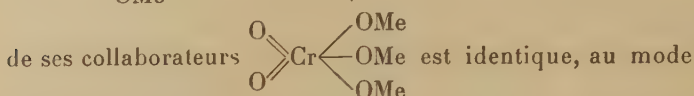
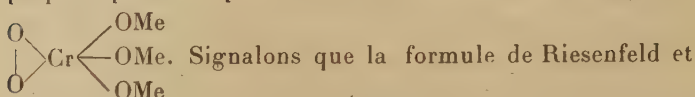
La confusion la plus grande règne donc jusqu'à ces dernières années à cause du grand nombre de produits formés par action de l'eau oxygénée, et parce que les auteurs ont travaillé, non pas sur des corps uniques, mais sur des mélanges. L'étude détaillée et complète des mémoires ne peut donner aucune notion claire sur la question.

Les efforts récents ont eu en général pour but la détermination de la structure des perchromates rouges CrO^8Me^3 qui sont les seuls dont l'existence à l'état cristallisé soit indubitable. Deux solutions sont proposées à ce problème : la première admet que ces corps sont des dérivés de chrome hexavalent, soit d'après la quantité de permanganate nécessaire pour les doser (Schwarz et ses collaborateurs (100)), soit par analogie avec les peruranates (Rosenheim, Hakki et Krause (89)). La deuxième suppose que ces perchromates sont des sels de chrome pentavalent ; les arguments proposés pour étayer cette hypothèse sont les suivants : il existe des cristaux mixtes de perchromates et pertantalates (Bœhm (9)) ; aux pertantalates, plus stables et donc mieux connus que les

perchromates, on attribue la formule

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ | \\ \text{O} \end{array} \text{Ta} \begin{array}{l} \diagup \text{OMe} \\ \diagdown \text{OMe} \\ \diagup \text{OMe} \end{array}$$

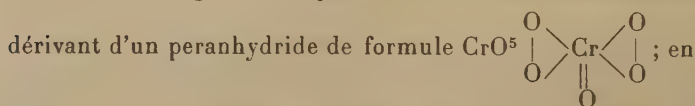
propose pour les perchromates une formule analogue :



d'écriture près.

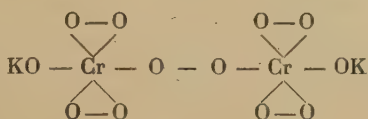
Enfin, Tjabbes (107) observe que ces perchromates sont paramagnétiques; ce sont des ions avec un électron, donc des dérivés de chrome pentavalent. Gleu (25) dans un travail sur les permolybdates, les pertungstates et les peruranates, propose pour ces derniers la même formule que Bøhm respectant ainsi la coordinence 8 du chrome. Signalons pour mémoire que pour le perchromate de calcium, Reynolds et Reedy (70) introduisent des atomes de chrome trivalents, sans donner aucune raison plausible de cet abaissement de valence. Le problème reste donc le suivant : le chrome est-il hexavalent ou pentavalent dans les perchromates rouges ? Les arguments de Bøhm et de Tjabbes paraissent trancher la question et dans ces sels, il semble bien que le chrome soit pentavalent.

D'autre part, Schwarz et Giese (99) en 1932, reprennent l'étude de l'acide perchromique bleu; ils le considèrent comme



en effet, le volume d'oxygène dégagé dans la décomposition du sel de pyridine CrO^5Py par SO^+H^2 étendu correspond à : $2\text{CrO}^5 = \text{Cr}_2\text{O}^3 + 7\text{O}$, la décomposition par Ag_2O de la solution étherée du peroxyde se ramène à $\text{CrO}^5 = \text{CrO}^3 + 2\text{O}$; par dosage en milieu neutre au moyen de MnO^4K , on constate que le nombre d'équivalents nécessaires correspond à CrO^5 . Quant aux sels qui dérivent de cet acide, entre les trois

constitutions possibles d'après la formule brute CrO^7KH^2 , CrO^5K , H^2O^2 , CrO^6K , H^2O , ils choisissent la troisième : en effet, on ne peut mettre en évidence d'eau oxygénée libre, le sel de thallium a la formule CrO^6Tl (les sels de Tl, et celui-ci suit la règle, cristallisent généralement anhydres); dans un mémoire ultérieur, Schwarz, en collaboration avec Heinrich (101) montre que les perchromates bleus sont bien des persels vrais. La formule développée que cette école propose est double :



Dans un travail qui vient d'être publié, Nicholson (59) isole le sel d'ammonium d'un acide CrO^5H^2 ; il a préparé ce produit à froid et en solution dans l'acétate d'éthyle.

En résumé, la bibliographie nous apprend de façon certaine que :

1° Il existe des perchromates rouges cristallisés et dérivant sans doute de chrome pentavalent ;

2° Il existe des sels bleus d'un acide dont l'anhydride est CrO^6 , et d'autres d'un acide CrO^5H^2 ;

3° Il existe encore un grand nombre de sels peroxydés de chrome dont la structure est loin d'être résolue.

Etude des spectres du bichromate de potassium, des perchromates bleu et brun. — La coloration des bichromates et chromates alcalins est due à une bande d'absorption dont le maximum est dans le proche ultra-violet. Le spectre du bichromate de potassium a été étudié entre autres par von Halban et Eisenbrand (31) qui place le maximum vers 3700 Å ; les expériences de vérification que j'ai faites me donnent la position 3550 Å (spectre n° 7). D'autre part, ce sel présente une absorption continue dans l'ultra-violet à partir de 2900 Å environ pour une solution 0,002*n* sous 0 mm. 40.

Dans le visible, pour les faibles épaisseurs et les petites concentrations, on n'observe pas d'absorption (spectre n° 14).

Le perchromate bleu présente la même absorption continue dans l'ultra-violet que le bichromate (spectre n° 8), mais non la bande caractéristique. Il est transparent dans le visible jusque 5900 Å; son absorption commence à être sensible à la limite du visible et du proche infra-rouge, mais d'une part, les solvants organiques de ce persel bleu sont opaques ou présentent des bandes dans le proche infra-rouge, d'autre part, il est probable que des composés oxonium se forment entre le persel et le solvant, composés qui doivent avoir leur spectre propre (spectre n° 9); je n'ai donc pas pu obtenir le spectre complet de ce sel.

Le spectre ultra-violet et visible du perchromate brun a été difficile à obtenir à cause du dégagement continu d'oxygène se condensant en bulles sur les parois des cuves. J'ai néanmoins constaté qu'il différerait de façon telle de celui du bichromate (pas de bande dans le proche ultra-violet, débordant dans le visible) que l'emploi direct des mesures faites avec l'appareil à cellule photoélectrique était possible, à condition d'opérer rapidement, puisque la destruction du produit a lieu avec retour au bichromate initial.

Pour le perchromate bleu, absorbant dans le rouge, alors que le bichromate absorbe dans le violet, comme nous l'avons vu précédemment, l'emploi de l'appareil est possible.

Application de la méthode des variations continues. — Dans l'étude des perchromates, nous avons étudié les perchromates bleus obtenus en milieu acide, et les perchromates bruns obtenus en milieu neutre. Pour bien les distinguer j'ai fait agir l'eau oxygénée sur le bichromate de potassium en solution dans des milieux tampons de pH variables entre 3 et 7 (mélanges de phosphates mono- et dipotassiques).

J'ai constaté qu'aux faibles pH, il se forme un produit miscible à l'éther; le produit obtenu pour les pH élevés n'est

plus miscible à l'éther. Pour les acidités intermédiaires, on a un équilibre entre le corps miscible et le corps non miscible. Il y a donc des mélanges plus ou moins riches des deux persels, et on doit les distinguer d'après leur comportement différent vis-à-vis de solvants organiques, d'une part, par leur mode de destruction, d'autre part. En effet, le perchromate bleu obtenu pour les faibles pH se détruit en se transformant en sel chromique alors que le perchromate brun se détruit avec retour au bichromate initial. On voit là une différence importante entre les produits obtenus : le perchromate bleu est un persel véritable ; le perchromate brun, dont toutes les réactions sont identiques à celles de l'eau oxygénée n'est pas un véritable persel.

A. — ÉTUDE DES PERCHROMATES BLEUS (93)

Pour ne pas compliquer le milieu, j'ai opéré en solution aqueuse, sans solvant organique. J'ai évité ainsi les mesures de coefficient de partage. L'acide choisi était l'acide acétique avec lequel la coloration est plus longue à disparaître. J'ai travaillé généralement en maintenant la concentration en acide acétique égale à $0,83n/10$, la solution d'acide acétique étant facilement obtenue par dilution d'un volume mesuré d'acide pur pour cryoscopie.

Je versais dans la cuve 50 cm^3 d'une solution $n/10$ d'acide acétique, puis un volume x d'une solution de bichromate, et au moment de faire la mesure, j'ajoutais rapidement $(10 - x)\text{ cm}^3$ d'eau oxygénée ; le titre en acide était ainsi ramené à $0,83/10n$. Moins de 30 secondes après l'addition du second réactif, on pouvait suivre les déviations du spot. J'ai fait des lectures toutes les 5 secondes environ pendant la première minute, puis toutes les 10 secondes. En portant Δ en fonction du temps, on obtient une droite pour les premières minutes comme le montrent les exemples suivants.

Détails de l'expérience 25.

(1) 10 + 90			20 + 80			30 + 70			40 + 60			50 + 50			60 + 40			70 + 30		
t (2)	n_d	Δ	t	n_d	Δ	t	n_d	Δ	t	n_d	Δ	t	n_d	Δ	t	n_d	Δ	t	n_d	Δ
50	— 10,7	7,9	50	— 7,7	10,9	40	— 6,5	12,1	40	— 7,0	11,6	35	— 7,6	11,0	40	— 8,6	10	30	— 9,8	8,8
1 05	— 10,8	7,8	1 10	— 7,9	10,7	55	— 6,6	12	50	— 7,1	11,5	45	— 7,7	10,9	50	— 8,7	9,9	55	— 9,9	8,7
1 25	— 10,9	7,7	1 25	— 8,1	10,5	1 15	— 6,8	11,8	1 07	— 7,2	11,4	1 10	— 7,9	10,7	1 02	— 8,8	9,8	1 20	— 10	8,6
2 05	— 11	7,6	1 40	— 8,2	10,4	1 30	— 6,9	11,7	1 50	— 7,4	11,2	1 20	— 8,0	10,6	1 17	— 8,9	9,7	2 25	— 10,2	8,4
2 25	— 11,2	7,4	2 07	— 8,3	10,3	1 40	— 7,0	11,6	2 35	— 7,6	11,0	1 40	— 8,1	10,5	1 37	— 9,0	9,6	3 00	— 10,3	8,3
2 40	— 11,3	7,3	2 35	— 8,4	10,2	1 55	— 7,1	11,5	2 55	— 7,8	10,8	2 15	— 8,3	10,3	2 15	— 9,2	9,4	3 30	— 10,4	8,2
3 20	— 11,5	7,1	3 07	— 8,5	10,1	2 20	— 7,3	11,3	3 20	— 8,0	10,6	2 40	— 8,5	10,1	3 10	— 9,4	9,2	4 25	— 10,5	8,1
3 50	— 11,7	6,9	3 35	— 8,7	9,9	2 30	— 7,4	11,2	3 40	— 8,1	10,5	3 15	— 8,7	9,9	3 55	— 9,6	9,0	5 25	— 10,7	7,9

(1) Le premier nombre donne le volume de la solution de chromate, le deuxième celui de la solution d'eau oxygénée.
 (2) t est le temps exprimé en minutes et secondes.

J'ai alors pensé qu'il était légitime d'extrapoler chaque courbe correspondant à un mélange donné jusqu'à sa rencontre avec l'axe des ordonnées et j'ai admis que la valeur trouvée correspondait à l'élongation du spot pour le maximum de concentration du corps bleu, c'est-à-dire lors du mélange. C'est la valeur n'_4 correspondante que nous avons utilisée pour calculer Δ .

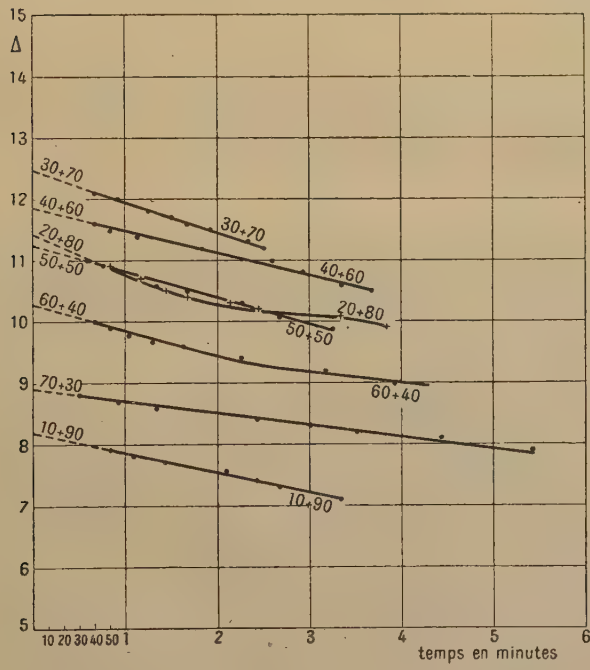


Fig. 15. — Détails de l'expérience 25.

1° Détermination de la composition maximum.

Toutes les expériences ont été faites à 20°, les concentrations de bichromate de potassium sont comptées en $\text{Cr}^{+}\text{O}^{--}$.

J'ai constaté que le maximum des courbes C obtenues en portant $n_3 - n'_4$ en fonction de la concentration en bichromate de potasse ou en chromate d'ammonium pour des concentrations équimoléculaires en CrO_4^{--} et H_2O_2 occupait une position fixe correspondant à 33 o/o de CrO_4^{--} (courbes 24, 25 et 26). Il s'ensuit que la composition maximum correspond à la réaction de deux molécules d'eau oxygénée pour une de chromate.

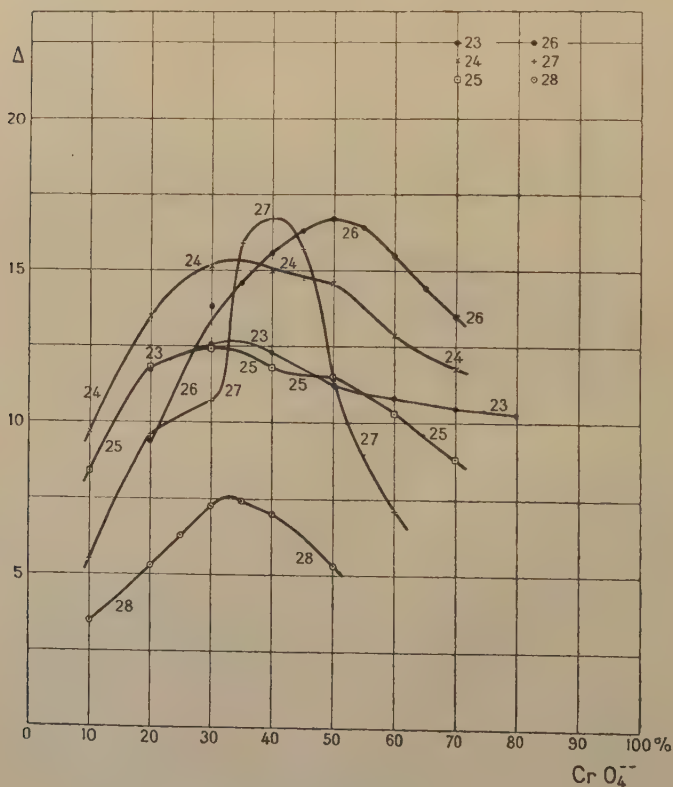


Fig. 16. — Expériences 23, 24, 25, 26, 27 et 28.

Expérience 23 (courbe 23).

Concentration de bichromate en CrO^{4--} par litre : 1/600.

Concentration en molécules H^2O^2 par litre : 1/600.

Vol. sol. CrO^{4--}	Vol. sol. H^2O^2	Δ
20	80	11,75
30	70	12,55
40	60	12,30
50	50	11,30
60	40	10,80
70	30	10,50
80	20	10,30

Expérience 24 (courbe 24).

Concentration de bichromate comptée en CrO^{4--} par litre : 1/240.

Concentration en molécules H^2O^2 par litre : 1/240.

Vol. sol. CrO^{4--}	Vol. sol. H^2O^2	Δ
10	90	9,75
20	80	13,50
30	70	15,15
40	60	15,00
50	50	14,80
60	40	12,90
70	30	11,75

Expérience 25 (courbe 25).

Concentration de chromate comptée en CrO^{4--} par litre : 1/300.

Concentration en molécules H^2O^2 par litre : 1/300.

Vol. sol. CrO^{4--}	Vol. sol. H^2O^2	Δ
10	90	8,20
20	80	11,40
30	70	12,49
40	60	11,90
50	50	11,25
60	40	10,1
70	30	8,90

Expérience 26 (courbe 26).

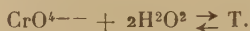
Concentration de bichromate comptée en CrO^{4--} par litre : 1/1200.

Concentration en molécules H^2O^2 par litre : 4,3/300.

Vol. sol. CrO^{4--}	Vol. sol. H^2O^2	Δ
20	80	9,4
30	70	13,8
35	65	14,6
40	60	15,6
45	55	16,3
50	50	16,7
55	45	16,4
60	40	15,5
65	35	14,4
70	30	13,5

$$x = 0,50$$

La réaction est donc la suivante :



2° *Calcul de la constante d'équilibre.*

L'équation générale de la page 8 s'écrit dans le cas d'une telle composition maximum :

$$K = \frac{\Gamma^2[(2p+1)x-1]^2}{(p-1)^2(1-3x)}.$$

Γ étant la concentration de l'eau oxygénée, Γ la concentration de CrO^{4--} , Γ'/Γ le rapport p , x le maximum des courbes C, relatives à des mélanges non équimoléculaires. Les expériences et courbes suivantes permettent de déterminer la constante d'équilibre K de T.

Expérience 27 (courbe 27).

Concentration en bichromate comptée en CrO^{4--} par litre : 2,54/2400.

Concentration en molécules H^2O^2 par litre : 2,54/300.

Vol. sol. CrO^{4--}	Vol. sol. H^2O^2	Δ
10	90	5,5
20	80	9,6
30	70	10,7
35	65	15,9
40	60	16,7
45	55	15,7
50	50	11,4
60	40	7,1

$$x = 0,41$$

Expérience 28 (courbe 28).

Concentration en bichromate comptée en CrO^{4--} par litre : 1/240.

Concentration en molécules H^2O^2 par litre : 0,62/300.

Vol. sol. CrO^{4--}	Vol. sol. H^2O^2	Δ
10	90	3,5
20	80	5,35
25	75	6,30
30	70	7,25
35	65	7,40
40	60	7,00
50	50	5,30

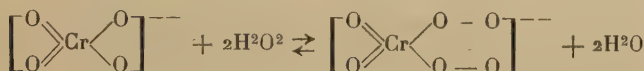
$$x = 0,325$$

Le tableau 4 résume les résultats, tous les calculs de K ayant été faits.

TABLEAU IV

$\Gamma \text{H}_2\text{O}^2$	$\Gamma' \text{CrO}^4$	$p = \Gamma'/\Gamma$	α	K_{20}°	Courbe n°
4,3 / 300	1 / 1 200	0,058	0,50	0,40. 10 ⁻⁴	26
2,54 / 300	2,54 / 2 400	0,125	0,41	0,48 »	27
0,62 / 300	1 / 240	2	0,325	0,42 »	28
$\text{K}_{20}^{\circ} \text{ moyen : } 0,43.10^{-4}$					

Interprétation. — Deux molécules d'eau oxygénée agissent sur une molécule de chromate alcalin. On peut admettre qu'il y a formation d'un peracide suivant la réaction :



Il lui correspond donc des sels de chrome hexavalent. Le sel isolé par Schwarz et Giese et formulé $\text{CrO}^6\text{K H}_2\text{O}$ est probablement le sel acide de CrO^6H^2 , soit CrO^6KH , et mes résultats corroborent leur hypothèse suivant laquelle le perchromate bleu est un sel dérivant d'un anhydride CrO^5 .

B. — PERCHROMATES BRUNS (93)

Lorsqu'on mélange une solution aqueuse non acidulée de bichromate de potassium et d'eau oxygénée, le brunissement qu'on observe s'accroît pendant les premières secondes, passe par un maximum, puis son intensité diminue avec le temps et l'on revient petit à petit à une solution de bichromate. De même que pour le perchromate bleu, on peut suivre les déviations du spot moins de 30 secondes après addition de l'eau oxygénée. Il est facile de déterminer le maximum des courbes C' représentant les elongations en fonction du temps et c'est la valeur de l'elongation n_4 correspondant à ce maximum qu'on a considérée comme représentant chaque mélange.

Les courbes suivantes montrent comment l'on a opéré.

$$\left\{ \begin{array}{l} n_1 = + 24,1 \\ n_2 = - 17,5 \\ n_3 = - 15 \end{array} \right.$$

Détails de l'expérience 31

(1) 10 + 90		20 + 80		30 + 70		40 + 60		50 + 50		60 + 40		70 + 30		80 + 20			
(2) t	n ₄	t	n ₄	t	n ₄	t	n ₄	t	n ₄	t	n ₄	t	n ₄	t	n ₄		
45	0	15	28	3	18	28	7,5	22,5	25	9	24	25	10,5	25,5	32	6,5	21,5
50	+0,5	15,5	35	+5	20	35	9	24	30	11	26	35	10,5	25,5	37	8	23
60	+0,9	15,9	43	+6	21	40	10,5	25,5	40	14	29	40	12	26	47	9,5	24,5
1 10	+1,1	16,1	47	+6,5	21,5	50	11,5	26,5	47	15	30,0	55	14	29	55	10,5	25,5
1 20	+1,2	16,2	55	+7,0	22	60	12,0	27	55	14,5	29,5	60	12,0	27	60	12,0	27
1 30	+1,1	16,1	1 02	+7,4	22,4	1 07	12,3	27,3	1 07	14,9	29,9	1 07	14,9	29,9	1 07	14,9	29,9
1 35	+1,0	16,0	1 10	+7,6	22,6	1 15	12,5	27,5	1 15	15,1	30,1	1 20	16,7	31,7	1 20	16,7	31,7
1 45	+0,9	15,9	1 20	+7,7	22,7	1 45	12,4	27,4	1 50	15,1	30,1	1 40	16,9	31,9	1 40	16,9	31,9
2	+0,6	15,6	1 35	+7,6	22,6	2	12,2	27,2	2	15,0	30,0	2	16,8	31,8	2	16,8	31,8
2 10	+0,4	15,4	1 47	+7,4	22,4	2 10	12,0	27	2 15	14,8	29,8	2 17	16,7	31,7	2 20	16,1	31,1

(1) Le premier nombre indique le volume de la solution de chromate, le second le volume de la solution d'eau oxygénée.
(2) t est le temps exprimé en minutes et secondes.

(1) Le premier nombre indique le volume de la solution de chromate, le second le volume de la solution d'eau oxygénée.
 (2) t est le temps exprimé en minutes et secondes.

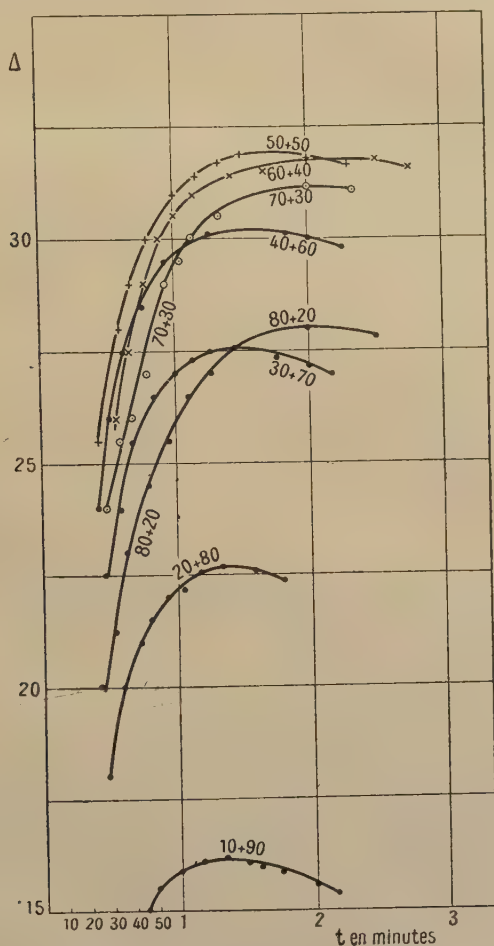


Fig. 17. — Détails expérience 31.

1° Détermination de la composition maximum.

J'ai ici aussi compté les concentrations de bichromate en molécules CrO_4^{--} et j'ai travaillé d'abord avec des concentrations équimoléculaires en CrO_4^{--} et H_2O_2 , les premières expériences avec des solutions $6n/100$, les deuxièmes ayant la concentration $3n/100$.

Expérience 29 (courbe 29).

Concentration en bichromate comptée en CrO_4^{--} par litre : 0,01.

Concentration en molécules H_2O_2 par litre : 0,01.

Vol. sol. CrO_4^{--}	Vol. sol. H_2O_2	Δ
10	90	11,3
20	80	17
30	70	20,5
40	60	22,5
50	50	22,3
60	40	22
70	30	20,3
80	20	17

$$x = 0,41$$

Expérience 30 (courbe 30).

Concentration en bichromate comptée en CrO_4^{--} par litre : 0,005.

Concentration en molécules H_2O_2 par litre : 0,005.

Vol. sol. CrO_4^{--}	Vol. sol. H_2O_2	Δ
20	80	7,7
30	70	10,3
40	60	11,7
50	50	11,4
60	40	10,6
70	30	9,2

$$x = 0,43$$

On constate que le maximum a lieu dans le premier cas pour 41 o/o de CrO_4^{--} , dans le deuxième pour 43 o/o ; il s'est donc déplacé ; les solutions employées ne sont pas équimoléculaires relativement au produit formé, comme le montre la discussion de la méthode des variations continues ; le maximum variable ne saurait correspondre à la composition maximum ; il a fallu une plus grande quantité d'eau oxygénée. Dans un cas tout à fait analogue, R. Bernard et P. Job (5) ont montré l'existence de molécules doubles d'eau oxygénée ; il s'agissait, en effet, de l'action de ce corps sur les solutions alcalines de sulfate cobalteux. J'ai donc pensé que, dans le cas de ces solutions neutres, l'état moléculaire de l'eau oxygénée pouvait être le même et j'ai préparé des solutions équimoléculaires en CrO_4^{--} et $(\text{H}_2\text{O}_2)^2$ et obtenu un maximum pour 50 o/o des deux réactifs, quelle que soit la concentration commune. C'est là une confirmation de l'hypothèse et on voit ainsi qu'une molécule double d'eau oxygénée agit sur une molécule de chromate.

Expérience 31 (courbe 31).

Concentration en bichromate comptée en CrO_4^{--} par litre : 0,01.

Concentration en molécules $(\text{H}_2\text{O}_2)^2$ par litre : 0,01.

Vol. sol. CrO_4^{--}	Vol. sol. $(\text{H}_2\text{O}_2)^2$	Δ
10	90	16,2
20	80	22,7
30	70	27,5
40	60	30,1
50	50	31,9
60	40	31,75
70	30	31,2
80	20	28

Expérience 32 (courbe 32).

Concentration en bichromate comptée en CrO_4^{--} par litre : 0,005.

Concentration en molécules $(\text{H}_2\text{O}_2)^2$ par litre : 0,005.

Vol. sol. CrO_4^{--}	Vol. sol. $(\text{H}_2\text{O}_2)^2$	Δ
20	80	10
30	70	13,6
40	60	16,8
50	50	17,2
60	40	16,8
70	30	16
80	20	14

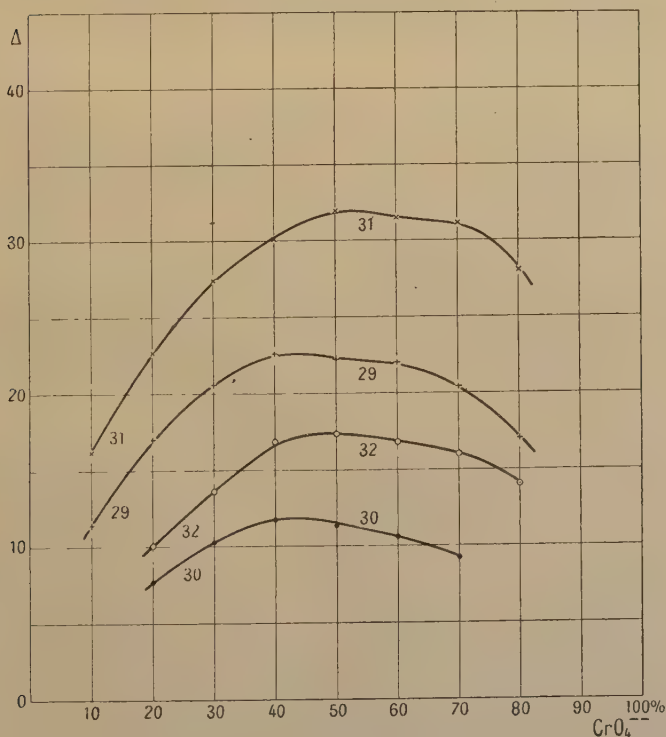
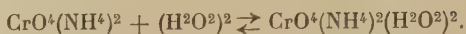


Fig. 18. — Expériences 29, 30, 31 et 32.

La réaction est donc la suivante :



2° Détermination de la constante d'équilibre K .

On peut, à condition d'employer dans les calculs la concentration en molécules *doubles* et d'écrire H^4O^4 pour $(\text{H}^2\text{O}^2)^2$ et la réaction $\text{CrO}^4(\text{NH}^4)^2 + \text{H}^4\text{O}^4 \rightleftharpoons \text{CrO}^4(\text{NH}^4)^2.\text{H}^4\text{O}^4$, employer la même équation que dans les expériences relatives aux pertitanates et pervanadates.

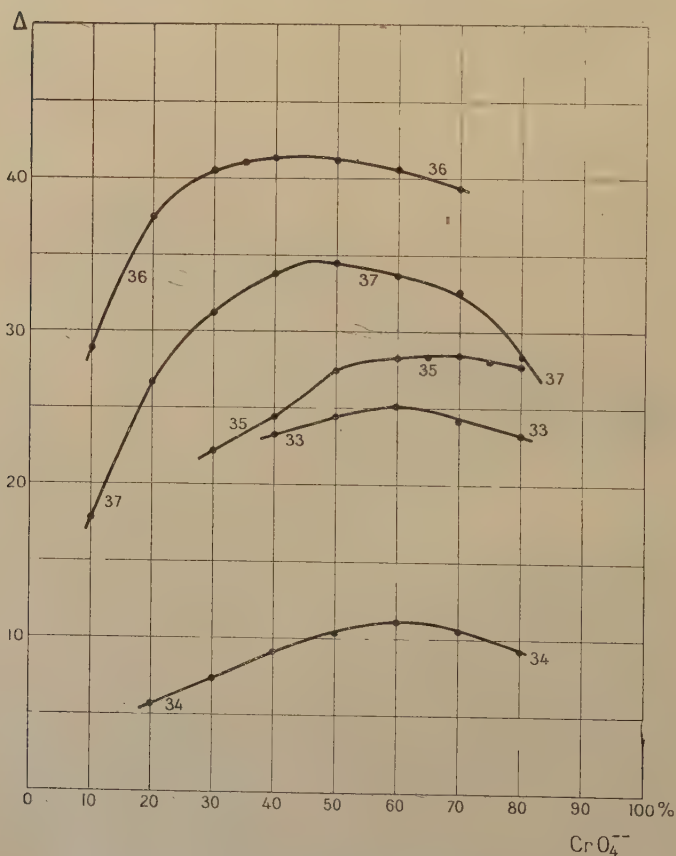


Fig. 19. — Expériences 33, 34, 35, 36 et 37.

Les expériences nouvelles suivantes ont servi, outre les nos 29 et 30, à déterminer K :

Expérience 33 (courbe 33).

Concentration de bichromate comptée en CrO^{4--} par litre : 0,005.

Concentration en molécules $(\text{H}^2\text{O}^2)^2$ par litre : 0,01.

Vol. sol. CrO^{4--}	Vol. sol. $(\text{H}^2\text{O}^2)^2$	Δ
40	60	23,25
50	50	24,4
60	40	25,2
70	30	24,2
80	20	23,3

$$x = 0,59$$

Expérience 34 (courbe 34).

Concentration de bichromate comptée en CrO^{4--} par litre : 0,0025.

Concentration en molécules $(\text{H}^2\text{O}^2)^2$ par litre : 0,0082.

Vol. sol. CrO^{4--}	Vol. sol. $(\text{H}^2\text{O}^2)^2$	Δ
20	80	5,7
30	70	7,3
40	60	9,1
50	50	10,4
60	40	11,2
70	30	10,6
80	20	9,2

$$x = 0,63$$

Expérience 35 (courbe 35).

Concentration de bichromate comptée en CrO^{4--} par litre : 0,005.

Concentration en molécules $(\text{H}^2\text{O}^2)^2$ par litre : 0,0263.

Vol. sol. CrO^{4--}	Vol. sol. $(\text{H}^2\text{O}^2)^2$	Δ
30	70	22,2
40	60	24,2
50	50	27,5
60	40	28,2
65	35	28,3
70	30	28,45
75	25	28,1
80	20	27,8

$$x = 0,71$$

Les résultats sont résumés dans le tableau V (fig. 19).

TABLEAU V

Γ (H ² O ²) ²	Γ' (CrO ⁴ —)	$p = \Gamma'/\Gamma$	x	K _{20°}
0,005	0,01	2	0,41	0,146.10 ⁻²
0,0025	0,005	2	0,43	0,150 »
0,01	0,005	0,5	0,59	0,150 »
0,0082	0,0025	0,305	0,63	0,148 »
0,0263	0,005	0,19	0,71	0,185 »
K _{20°} moyen : 0,155.10 ⁻²				

J'ai remarqué, comme en témoignent les expériences 36 et 37, que K_{20°} varie légèrement lorsque Γ' augmente.

Expérience 36 (courbe 36).

Concentration de bichromate comptée en CrO⁴— par litre : 0,03.

Concentration en molécules (H²O²)² par litre : 0,0082.

Vol. sol. CrO ⁴ —	Vol. sol. H ² (O ²) ²	Δ
10	90	28,9
20	80	37,5
30	70	40,5
35	65	41,1
40	60	41,4
50	50	41,4
60	40	40,6
70	30	39,4
80	20	34,6

$$x = 0,42$$

Expérience 37 (courbe 37).

Concentration de bichromate comptée en CrO⁴— par litre : 0,015.

Concentration en molécules (H²O²)² par litre : 0,0082.

Vol. sol. CrO ⁴ —	Vol. sol. (H ² O ²) ²	Δ
10	90	17,8
20	80	26,6
30	70	31,2
40	60	33,6
50	50	34,4
60	40	33,6
70	30	32,6
80	20	28,4

$$x = 0,45$$

Ces valeurs de K sont donc très différentes de celles que l'on obtient lorsque Γ' est de l'ordre de quelques centièmes. J'ai attribué ce comportement au bichromate et non à l'eau oxygénée, car la dilution de l'eau oxygénée est du même

ordre de grandeur que dans les expériences précédentes (33, 34), mais le bichromate étant en solution concentrée et neutre est sans doute incomplètement dissocié.

Donc, en solution neutre et diluée, l'eau oxygénée s'ajoute aux bichromate ou chromate alcalins sans former de combinaison peroxydée, et à raison d'une molécule double d'eau oxygénée par molécule de chromate : pour fournir $\text{CrO}_4(\text{NH}_4)^2(\text{H}_2\text{O}^2)^2$ corps dont la constante de formation est de $0,149 \times 10^{-2}$ à 20° .

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Au cours de ce travail, les pertitanates, les pervanadates et les perchromates ont été étudiés en solution, par application de la méthode des variations continues et au moyen d'un colorimètre à cellule photoélectrique. Ce sont des corps mal connus, sur la constitution desquels on discute depuis une cinquantaine d'années. Une confusion fâcheuse s'était d'ailleurs établie entre les phénomènes qui se passent au sein des solutions et ceux qui provoquent la précipitation de sels solides. Je n'ai étudié ici que les solutions aqueuses.

I. — PERTITANATES

A. *Etudes des solutions de tétrachlorure de titane dans l'acide chlorhydrique.* — Avant d'aborder la question des pertitanates, il était indispensable d'acquérir des renseignements sur la constitution des solutions de tétrachlorure de titane dans l'acide chlorhydrique.

La viscosimétrie indique qu'il se forme un complexe par réaction entre le tétrachlorure de titane et l'acide chlorhydrique ; le transport des ions prouve que, dans ce complexe, le titane fait partie du cation ; la comparaison des spectres Raman de ce corps et de ceux de l'acide étain-4-chlorhydrique m'a permis de conclure à l'existence, dans les solutions concentrées en acide chlorhydrique, de l'acide titane-4-chlorhydrique $[\text{TiCl}_6]\text{H}^2$. Celui-ci est hydrolysé dans les solutions diluées, et il se forme des acides du type général $[\text{Ti}(\text{OH})^n\text{Cl}^{6-n}]\text{H}^2$ et non des substances telles que $\text{TiCl}_3(\text{OH})$ $\text{TiCl}_2(\text{OH})^+$, etc... comme l'ont admis certains auteurs.

B. *Etude des pertitanates.* — La méthode des variations continues montre que les pertitanates se forment par action d'une molécule d'eau oxygénée sur une molécule $[\text{Ti}(\text{OH})_6]\text{H}^2$. On peut donc leur attribuer la formule $\left[\begin{array}{c} \text{Ti} \equiv (\text{OH})^5 \\ \diagdown \\ \text{OOH} \end{array} \right] \text{H}^2$.

La constante d'équilibre des pertitanates est à 20° $1,12 \times 10^{-4}$.

II. — PERVANADATES

A. *Etude des solutions acides de métavanadate de sodium.* — La solution neutre de métavanadate de sodium est incolore; elle devient jaune orangé par addition d'un acide; il y a donc eu réaction entre l'acide et le métavanadate de sodium; j'ai étudié cette transformation par la méthode utilisée pour les persels. J'ai trouvé qu'une molécule d'acide (correspondant à un ion H^+) agissait sur une molécule de métavanadate de sodium, ce qui conduit à

admettre la formation de $\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{V} \quad \text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{Cl} \end{array} \right]^-$ dans les solutions

peu concentrées en acide minéral, tandis que lorsque la solution est très concentrée en acide, le sel qui prend naissance est Cl^3VO . Dans le premier cas, le vanadium fait partie de l'anion alors que dans le second cas, il appartient au cation. J'ai trouvé que la constante d'équilibre de formation de

$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{V} \quad \text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{Cl} \end{array} \right]^-$ est à 20° $4,4 \cdot 10^{-3}$

B. *Etude des pervanadates.* — On obtient les pervanadates en solution par action d'eau oxygénée sur une solution fortement acide de métavanadate de sodium. Ces persels, colorés également en rouge orangé, correspondent à l'action d'une molécule d'eau oxygénée sur le sel Cl^3VO . Mes expériences confirment celles de Meyer et Pawletta

et j'attribue, comme eux, au persel, la formule d'un chlorure peroxyvanadique Cl^3VO^2 ou d'un sulfate peroxyvanadique $(\text{SO}^4)^3(\text{VO}^3)^2$, suivant l'acide employé.

Quel que soit l'anion, la constante de dissociation du persel est la même : $2,36 \cdot 10^{-4}$ à 20° .

Lorsque l'eau oxygénée agit sur des solutions peu acides de métavanadate de sodium, le persel orangé ne se forme pas puisque la solution ne contient pas Cl^3VO , mais $[\text{VO}^3\text{HCl}]\text{Na}$.

III. — PERCHROMATES

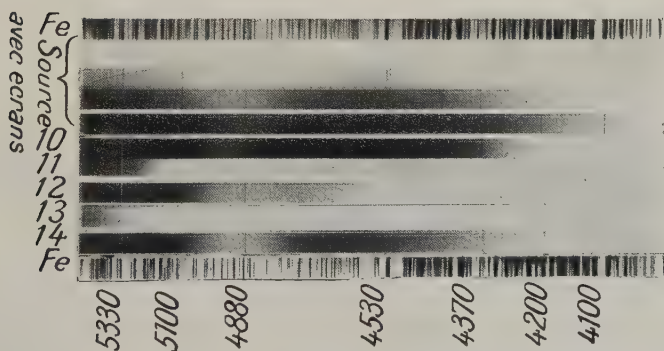
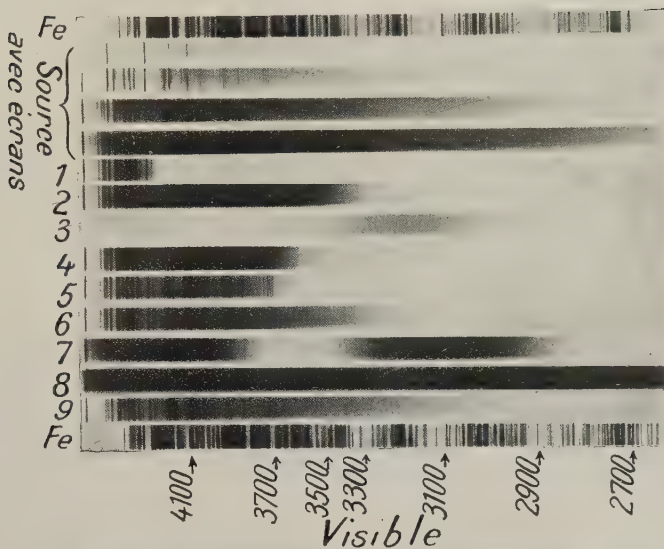
Deux cas sont à distinguer suivant que l'eau oxygénée est mise en présence d'une solution acide ou d'une solution neutre de chromate ou de bichromate de potassium.

A. Solution acide de chromate et de bichromate. — On sait qu'il se forme un perchromate bleu soluble dans certains solvants organiques. La méthode des variations continues montre qu'il y a réaction d'une molécule de chromate sur deux molécules d'eau oxygénée. J'ai montré qu'il se formait des sels de l'acide perchromique CrO^6H^2 . A 20° , la constante d'équilibre du produit obtenu est $0,43 \cdot 10^{-4}$.

B. Solution neutre de bichromate. — Dans ces solutions, la méthode des variations continues nous apprend que l'eau oxygénée se comporte comme $(\text{H}^2\text{O}^2)^2$, molécules doubles qui réagissent sur le chromate pour donner $\text{CrO}^4\text{K}^2(\text{H}^2\text{O}^2)^2$, qui est un produit d'addition et non un véritable persel et dont la constante d'équilibre est $0,185 \cdot 10^{-2}$.

L'étude de ces trois persels vrais, pertitanate, pervanadate, perchromate bleu, correspondant à des éléments qui appartiennent à des colonnes voisines de la classification périodique, permet de tirer la conclusion générale suivante : dans ces persels formés par action de l'eau oxygénée en solution acide, la valence de l'élément reste constante. Les phénomènes

Ultra-violet



Spectres : n° 1, TiCl^6H^3 ; n° 2, $\text{Ti}(\text{OH}^6)\text{H}^2$; n° 3, pertitanate; n° 4, métavanadate neutre; n° 5, métavanadate acide; n° 6, pervanadate; n° 7, bichromate; n° 8, perchromate bleu; n° 9, perchromate brun; n° 10, TiCl^6H^2 ; n° 11, pertitanate; n° 12, métavanadate acide; n° 13, pervanadate; n° 14, bichromate.

nes en solution se compliquent lorsqu'on passe du titane au vanadium, puis au chrome, en même temps que la stabilité des composés diminue.

Ce travail montre l'intérêt de l'application de la méthode des variations continues et de l'emploi des colorimètres à cellule photoélectrique pour l'étude en solution des corps instables.

BIBLIOGRAPHIE

1. H. ASCHOFF. — *Chem. News*, **5** (1862), 129-130.
2. A. BACH. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **35** (1902), 872-877.
3. BARRESWIL. — *Ann. Chim. et Phys.*, [3], **20** (1847), 364-369.
4. A. BAUMANN. — *Z. angew. Chem.*, **4** (1891), 135-142.
5. R. BERNARD et P. JOB. — *C. R. Ac. Sc.*, **190** (1930), 186-187.
6. M. BERTHELOT. — *C. R. Ac. Sc.*, **108** (1889), 24-31.
7. M. BILLY. — *C. R. Ac. Sc.*, **172** (1921), 1411-1412.
8. M. BILLY. — *C. R. Ac. Sc.*, **186** (1928), 760-762.
9. G. BOEHM. — *Z. Krist.*, **63** (1926), 319-320.
10. G. BREDIG, H. L. LEHMANN et W. KUHN. — *Z. anorg. Chem.*, **218** (1934), 16-20.
11. J. R. CAIN et J. C. HOSTETTER. — *J. Am. Chem. Soc.*, **34** (1912), 274-276.
12. J. B. CAMMERER. — *Chem. Z.*, **15** (1891), 957-959.
13. A. CARNOT. — *C. R. Ac. Sc.*, **107** (1888), 948.
14. É. CARRIÈRE et P. CASTEL. — *C. R. Ac. Sc.*, **187** (1928), 1292-1294.
15. A. CHRÉTIEN et G. VARGA. — *C. R. Ac. Sc.*, **201** (1935), 558.
16. A. CLASSEN. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **21** (1888), 370-375.
17. A. CLASSEN. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **21** (1888), 1519.
18. P. DÜLLBERG. — *Z. physik. Chem.*, **45** (1903), 129-181.
19. F. P. DUNNINGTON. — *J. Am. Chem. Soc.*, **13** (1891), 210-211.
20. P. FABER. — *Z. anal. Chem.*, **46** (1907), 277-291.
21. P. FABER. — *Chem. Z.*, **31** (1907), 263-265.
22. T. FAIRLEY. — *Chem. News*, **33** (1876), 238.
23. T. FAIRLEY. — *J. Chem. Soc. London*, **31** (1877), 1-24; 125-142.
24. F. G. GERMUTH. — *J. Am. Chem. Soc.*, **50** (1928), 1910.
25. K. GLEU. — *Z. anorg. Chem.*, **204** (1931), 67-80.
26. A. W. GREGORY. — *Chem. News*, **100** (1909), 221.
27. G. GRIGGI. — *J. chem. Soc. London*, **64** (1892), 233.
28. W. M. GROSVENOR JR. — *J. Am. chem. Soc.*, **17** (1895), 41-42.
29. J. GUÉRON. — *Ann. de Chimie*, [11], **3** (1935), 223-326.

30. C. HÆUSSERMANN. — *J. prakt. Chem.*, **48** (1893), 70-72.
31. H. VON HALBAN et J. EISENBRAND. — *Proc. Roy. Soc. London*, A **116** (1927), 153-162.
32. K. A. HOFMANN. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **39** (1906), 3181-3184.
33. K. A. HOFMANN et H. HIENDLMAIER. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **37** (1904), 1663-1667.
34. K. A. HOFMAN et HIENDELMAIER. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **37** (1904), 3405-3407.
35. K. A. HOFMANN et H. HIENDELMAIER. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **38** (1905), 3059-3066.
36. A. W. HOTHERSALL. — *J. Soc. chem. Ind.*, **23** (1924), 270-272.
37. P. JOB. — *C. R. Ac. Sc.*, **186** (1928), 1546-1548.
38. P. JOB. — *Ann. de Chimie*, [10], **9** (1928), 113-203.
39. T. KÖNIG et O. VON DER PFORDTEN. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **21** (1888), 1708-1716.
40. T. KÖNIG et O. VON DER PFORDTEN. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **22**, (1889), 1485-1494.
41. G. KORNFIELD. — *Z. physik. Chem.*, **174 B** (1935), 205-214.
42. W. KOWALEWSKY. — *Z. anorg. Chem.*, **25** (1900), 189-195.
43. A. KROFF. — *Z. angew. Chemie*, **35** (1922), 366.
44. L. LÉVY. — *C. R. Ac. Sc.*, **108** (1889), 294-296.
45. H. A. LIEBHAFSKY. — *Z. anorg. Chem.*, **221** (1934), 25-32.
46. J. LUKAS et A. JILEK. — *Chim. Ind.*, Congrès (1929), 165
47. C. R. MAC CABE. — *J. Ind. Eng. Chemistry*, **5** (1913), 736-737.
48. MAILFERT. — *C. R. Ac. Sc.*, **94** (1882), 860-863.
49. L. MAILLARD. — *Bull. Soc. Chim.*, **23** (1900), 422.
50. L. MARCHLEWSKY. — *Z. angew. Chemie*, **4** (1891), 392-395.
51. MARTINON. — *Bull. Soc. Chim.*, **45** (1886), 862-864.
52. A. MAZZUCELLI. — *Gazz. chim. Ital.*, [11], **37** (1907), 545-558.
53. P. MELIKOFF et E. JEHLCHANINOFF. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **42** (1909), 2291-2294.
54. P. MELIKOFF et L. PISSARJEWSKY. — *Ber. d. chem. Gesells.*, (1) **31** (1898), 678-680 ; (2) 953-956.
55. J. MEYER. — *Z. anorg. Chem.*, **161** (1927), 321-336
56. J. MEYER et A. PAWLETTA. — *Z. physik. Chem.*, **125** (1927), 49-97.
57. H. MOISSAN. — *C. R. Ac. Sc.*, **97** (1883), 96-99.
58. L. MOSER et O. BRANDL. — *Monatsh.*, **51** (1929), 169-180.
59. D. G. NICHOLSON. — *J. Am. chem. Soc.*, **58** (1936), 2525-2526.

60. H. OHL. — *Thèse* (1906), Fribourg-en-Brisgau.
61. E. PÉCHARD. — *C. R. Ac. Sc.*, **113** (1891), 39-41.
62. O. F. VON DER PFORDTEN. — *Ann. Chem.*, **237** (1887), 201-235.
63. A. PICCINI. — *Gazz. chim. Ital.*, **12** (1882), 151-154.
64. A. PICCINI. — *Gazz. chim. Ital.*, **13** (1883), 57-65.
65. A. PICCINI. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **21** (1888), 1391-1393.
66. L. PISSARJEWSKY. — *Z. anorg. Chem.*, **32** (1902), 341-346.
67. L. PISSARJEWSKY. — *Z. physik. Chem.*, **40** (1902), 368-371.
68. L. PISSARJEWSKY. — *Z. physik. Chem.*, **43** (1903), 160-172.
69. L. PISSARJEWSKY. — *Z. physik. Chem.*, **43** (1903), 173-178.
70. J. A. RAYNOLDS et J. H. REEDY. — *J. Am. chem. Soc.*, **52** (1930), 1851-1853.
71. O. REDLICH, T. KURZ et P. ROSENFELD. — *Z. physik. Chem.*, **B, 19** (1932), 231-241.
72. C. REICHARD. *Z. anal. Chem.*, **40** (1901), 577-586.
73. C. REICHARD. — *Chem. Zeit.*, **27** (1903), 12-13 et 27-28.
74. G. N. RIDLEY. — *Chem. News*, **127** (1923), 81-82.
75. E. H. RIESENFELD. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **38** (1905), 3578-3586.
76. E. H. RIESENFELD. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **38** (1905), 4068-4074.
77. E. H. RIESENFELD. — *Thèse* (1906), Fribourg-en-Brisgau.
78. E. H. RIESENFELD. — *Ber. d. chem. Gesells.*, (1) **41** (1908), 3536-3552 ; (2) 3941-3951.
79. E. H. RIESENFELD. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **44** (1911), 147-150.
80. E. H. RIESENFELD. — *Z. anorg. Chem.*, **218** (1934), 257-266.
81. E. H. RIESENFELD, KUTSCH, H. OHL et WÖHLERS. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **38** (1905), 3380-3384.
82. E. H. RIESENFELD et W. MAU. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **44** (1911), 3589-3595.
83. E. H. RIESENFELD et B. REINHOLD. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **42** (1909), 2977-2981.
84. E. H. RIESENFELD et B. REINHOLD. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **42** (1909), 4377-4383.
85. E. H. RIESENFELD et A. WESCH. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **41** (1908), 2826-2835.
86. E. H. RIESENFELD, H. E. WÖHLERS et W. A. KUTSCH. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **38** (1905), 1885-1898.
87. A. RIUS. — *Helv. Chim. Acta*, **3** (1920), 347-365.
88. A. RIUS et MIRÓ. — *Anales Soc. española Fis. Quim.*, **18** (1920), 35-43.
89. A. ROSENHEIM, M. HAKKI et O. KRAUSE. — *Z. anorg. Chem.*, **209** (1932), 175-203.

90. A. ROSENHEIM et O. SCHÜTTE. — *Z. anorg. Chem.*, **26** (1901), 237-257.
91. E. ROUSSEAU. — *Chim. Ind.*, Congrès (1930), 103.
92. M. E. RUMPF. — *C. R. Ac. Sc.*, **198** (1934), 256-258.
93. M. E. RUMPF. — *C. R. Ac. Sc.*, **198** (1934), 1694-1696.
94. M. E. RUMPF. — *C. R. Ac. Sc.*, **200** (1935), 317-319.
95. M. E. RUMPF. — *C. R. Ac. Sc.*, **202** (1936), 950-952.
96. A. SCHEUER. — *Z. anorg. Chem.*, **16** (1898), 284-304.
97. SCHENN. — *Z. anal. Chem.*, **9** (1871), 41-42 et 330.
98. R. SCHWARZ et H. GIESE. — *Z. anorg. chem.*, **176** (1928), 209-232.
99. R. SCHWARZ et H. GIESE. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **65** (1932), 871-876.
100. R. SCHWARZ et H. GIESE. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **66** (1933), 310-315.
101. R. SCHWARZ et F. HEINRICH. — *Z. anorg. Chem.*, **223** (1935), 387-392.
102. R. SCHWARZ et G. MEYER. — *Z. anorg. Chem.*, **166** (1927), 190-212.
103. R. SCHWARZ et W. SEXAUER. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **60** (1927), 500-502.
104. E. SPITALSKY. — *Z. anorg. Chem.*, **53** (1907), 184-199.
105. E. SPITALSKY. — *Z. anorg. Chem.*, **54** (1907), 265-314.
106. E. SPITALSKY. — *Z. anorg. Chem.*, **69** (1910), 179-208.
107. B. TJABBS. — *Z. anorg. Chem.*, **210** (1933), 385-388.
108. W. TRAUTMANN. — *Z. anal. Chem.*, **50** (1911), 371-372.
109. B. TRUMPY. — *Z. Physik.*, **66** (1930), 790-806.
110. J. WALTON. — *J. Am. Chem. Soc.*, **29** (1907), 481-485.
111. J. WEISS. — *Trans. Faraday Soc.*, **31** (1935), 668-681.
112. A. WELLER. — *Ber. d. Chem. Gesells.*, **15** (1882), 2592-2599, 2599-2600.
113. R. C. WELLS. — *Z. anorg. Chem.*, **70** (1910), 395-399.
114. A. WERNER. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **39** (1906), 2656-2667.
115. A. WERNER. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **43** (1910), 2286-2295.
116. G. WERTHER. — *J. prakt. Chem.*, **83** (1861), 195-198.
117. A. WESCH. — *Thèse* (1908-1909), Frisbourg-en-Brisgau.
118. O. F. WIEDE. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **30** (1897), 2178-2189.
119. O. F. WIEDE. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **31** (1898), 561-524.
120. O. F. WIEDE. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **31** (1898), 3139-3143.
121. O. F. WIEDE. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **32** (1899), 378-387.
122. H. E. WÖHLERS. — *Thèse* (1907), Fribourg-en-Brisgau.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Les cellules photoélectriques à métaux alcalins.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 3 mai 1937.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Ch. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
S. CHARLÉTY.

